CONSTANTIN V. IGLEA

# FRACTIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile fizico-mecanice ale compușilor macromoleculari sînt în mare măsură determinate de aspectul și domeniul de distribuție a valorilor greutății moleculare. Cinetica polimerizării, degradarea macromoleculelor, comportarea hidrodinamică și valoarea potențialelor termodinamice ale soluțiilor de polimeri sînt direct determinate de variația greutății moleculare din compusul macromolecular studiat. *Fracționarea compușilor macromoleculari*, prima lucrare în acest domeniu din țara noastră, se adresează specialiștilor din industrie, din institutele de cercetare, precum și cadrelor didactice din învățămîntul superior.

Bazată pe un material bibliografic bogat, lucrarea cuprinde descrierea bazelor teoretice și a mecanismului separării, precum și principalele metode de fracționare. Partea teoretică a lucrării este susținută de un număr bogat de exemple practice, alese din lucrările de specialitate cele mai reprezentative.

Capitolul 1 cuprinde metodele de fracționare bazate pe dependența dintre solubilitate și lungimea lanțului. Capitolele 2, 3 și 4 au ca subiect fracționarea prin adsorbție selectivă, prin precipitare cromatografică și, respectiv, prin cromatografie pe gel permeabil. În capitolul 5 sînt descrise procedeele de fracționare mai puțin utilizate, care, pentru anumite sisteme polimer-solvent, devin avantajoase față de metodele clasice. Ultimul capitol are ca subiect analiza influenței neomogenității structurii chimice asupra rezultatelor fracționării.

Scanned with OKEN Scanner

CRISTOFOR I. SIMIONESCU CONSTANTIN V. UGLEA

# FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI — 1969

Scanned with OKEN Scanner

# PREFAȚĂ

*Caracteristică compușilor macromoleculari, distribuția greutății moleculare influențează direct majoritatea proprietăților acestei vaste categorii de substanțe. Caracterizarea aspectului și a domeniului de întindere a distribuției greutății moleculare formează în prezent subiectul unui număr mare de lucrări originale sau cu caracter monografic.*

*Lucrarea de față urmărește să pună la dispoziția celor interesați o descriere amănunțită și la un înalt nivel teoretic a principalelor metode de fracționare. Împărțită în șase capitole, lucrarea se preocupă de fracționarea compușilor macromoleculari prin : solubilitate, adsorbție selectivă, precipitare cromatografică, cromatografie pe gel permeabil și alte metode mai puțin utilizate (difuzie, permeabilitate osmotică, difuzie termică, zonă de topire). Cartea se încheie cu analiza influenței neomogenității structurii chimice a polimerilor asupra rezultatelor fracționării.*

*Autorii mulțumesc tovarășilor Iligat Vasile și Dragomir Mihai pentru ajutorul dat în realizarea materialului ilustrativ din această lucrare.*

*AUTORII*

Scanned with OKEN Scanner

# CUPRINS


Pag.

*Introducere* . . . . . 9

**Capitolul 1. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN SOLUBILITATE** . . . . . 13

1.1. Considerații teoretice . . . . . 13
1.2. Precipitarea fracționată . . . . . 19
1.2.1. Polidispersia polimerului în cele două faze . . . . . 19
1.2.2. Compoziția celor două faze . . . . . 21
1.2.3. Bazele teoretice pentru stabilirea condițiilor optime de lucru 24
1.3. Titrarea turbidimetrică . . . . . 30
1.3.1. Titrarea turbidimetrică prin precipitare . . . . . 31
1.3.2. Titrarea punctului de precipitare . . . . . 35
1.4. Fracționarea compușilor macromoleculari prin metoda sumativă . . . . . 37
1.5. Fracționarea compușilor macromoleculari prin dizolvare succesivă . . . . . 39
1.5.1. Extracția directă . . . . . 40
1.5.2. Extracția din coacervat . . . . . 40
1.5.3. Extracția din film . . . . . 41
1.5.4. Extracția pe coloană . . . . . 41
Index experimental . . . . . 56
**ANEXĂ** . . . . . 71
*Bibliografie* . . . . . 95

**Capitolul 2. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN ADSORBȚIE SELECTIVĂ** . . . . . 107
Index experimental . . . . . 119
*Bibliografie* . . . . . 122

**Capitolul 3. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN METODE CROMATOGRAFICE** . . . . . 124

3.1. Mecanismul de separare . . . . . 125
3.2. Factorii caracteristici ai metodei Baker-Williams . . . . . 134


Scanned with OKEN Scanner

Pag.

3.2.1. Concentrația maximă $C_{max}$ a fracțiunii cu cea mai mare greutate . . . . . 134
3.2.2. Gradientul de temperatură . . . . . 135
3.3. Eficiența fracționării prin metoda Baker-Williams . . . . . 144
3.4. Concluzii și discuții . . . . . 147
3.5. Alte metode cromatografice utilizate în fracționarea compușilor macromoleculari . . . . . 155
3.5.1. Adsorbția cromatografică . . . . . 155
3.5.2. Cromatografia de partiție . . . . . 158
3.5.3. Cromatografia pe schimbători de ioni . . . . . 158
Index experimental . . . . . 159
ANEXĂ . . . . . 171
*Bibliografie* . . . . . 174

Capitolul 4. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN CROMATOGRAFIE PE GEL PERMEABIL . . . . . 177

4.1. Natura separării . . . . . 179
4.2. Gelurile . . . . . 194
4.2.1. Geluri pentru mediu apos . . . . . 195
4.2.2. Geluri pentru mediu de solvenți organici . . . . . 197
4.3. Eficiența coloanei . . . . . 202
4.4. Determinarea distribuției greutății moleculare . . . . . 213
4.5. Compararea cromatografiei pe gel permeabil cu alte metode de fracționare . . . . . 216
4.6. Domeniile de aplicare ale cromatografiei pe gel permeabil . . 216
Index experimental . . . . . 218
ANEXĂ . . . . . 225
*Bibliografie* . . . . . 226

Capitolul 5. ALTE METODE DE FRACȚIONARE A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI . . . . . 233
*Bibliografie* . . . . . 253

Capitolul 6. NEOMOGENITATEA STRUCTURII CHIMICE ȘI INFLUENȚA EI ASUPRA FRACȚIONĂRII DUPĂ GREUTATEA MOLECULARĂ . . . . . 255

Index experimental . . . . . 268

*Bibliografie* . . . . . 274

*Synopsis* . . . . . 277

Scanned with OKEN Scanner

# INTRODUCERE

Compușii macromoleculari constituie un capitol de mare însemnătate al chimiei moderne. Numărul și importanța acestor compuși crește din ce în ce mai mult, polimerii ocupînd sectoarele dominante ale tehnicii.

Priviți comparativ cu substanțele micromoleculare, ei se deosebesc nu numai cantitativ, prin greutatea moleculară, ci și calitativ, prin neomogenitatea lungimii lanțurilor. În acest sens, noțiunea de substanță chimic pură din punctul de vedere al greutății moleculare nu cuprinde nici unul dintre polimerii cunoscuți pînă acum. Compușii macromoleculari, naturali sau sintetici, reprezintă amestecuri de molecule, care diferă prin mărime, formă și compoziție. Aceste trei genuri de deosebiri nu se exclud reciproc și nu de puține ori polimerii sînt afectați de toate aceste deosebiri.

Neomogenitatea mărimii moleculare a compușilor macromoleculari sintetici are la origine caracterul statistic al reacțiilor chimice, reactivitatea egală a grupelor funcționale identice, independența capacității de reacție a radicalului de mărimea lui și echilibrul dintre reacțiile de creștere și de întrerupere în procesul de sinteză. Macromoleculele naturale, cum sînt celuloza sau lignina, al căror mecanism de formare nu este încă bine cunoscut, prezintă de asemenea neomogenitatea maselor moleculare. Pentru aceștia, polidispersia determinată prin fracționare nu reflectă cu certitudine pe cea reală, deoarece încă nu s-a descoperit o metodă de extracție din plante care să înlăture complet procesul de degradare.

Neomogenitatea configurației este cauzată fie de reacțiile de transfer care conduc la ramificații, fie de formarea unor structuri preferențiale (cicluri, reticulări parțiale, grefare instantanee etc.), fie datorită existenței izomeriei.

În sfîrșit, neomogenitatea compoziției chimice este produsă de abaterile neprevăzute de la mecanismul de reacție, de caracterul topochimic al transformărilor chimice suferite de polimeri și, în cazul copolimerilor bloc sau grefați, de caracterul statistic al apariției locului de grefare sau succesiunii unităților structurale în lanțul macromolecular.

Scopul fracționării este de a separa porțiuni din polimerul studiat cît mai omogene din toate punctele de vedere, care, cu alte cuvinte, să posede un caracter de „puritate chimică". Fracționarea compușilor macromoleculari este o problemă importantă și dificilă, care pînă în prezent nu a putut fi rezolvată cu maximă eficacitate.

Scanned with OKEN Scanner

Neomogenitatea greutății moleculare, mai semnificativă decît celelalte deosebiri, determină la polimeri un caracter aparte care influențează utilitatea lor. Prin această neuniformitate ei devin infinit variabili.

Distribuția greutății moleculare a polimerilor sintetici depinde de metoda de preparare, iar a celor naturali de sursa și de modul de obținere. Prelucrarea poate modifica în ambele cazuri frecvența existenței diverselor specii moleculare în masa polimerului.

Polidispersia greutății moleculare a polimerilor determină următoarele caracteristici [1] :

— două probe cu valoarea măsurată egală a unei proprietăți dependente de greutatea moleculară pot fi diferite în alte privințe ;

— valoarea greutății moleculare rezultată din determinarea valorii unei proprietăți reprezintă o medie.

Proprietățile polimerilor sînt influențate direct de distribuția și de mărimea greutății moleculare. Aspectul dublu al acestei dependențe a impus stabilirea unor metode de fracționare care să poată determina a) curba de distribuție a greutății moleculare fără separarea polimerului în fracțiuni și b) porțiuni aproximativ omogene din punctul de vedere al greutății moleculare care să facă posibilă stabilirea unei relații reale între o proprietate dată și masa moleculară. Metodele de fracționare care îndeplinesc prima cerință se numesc *analitice*, iar cele folosite pentru realizarea celei de a doua *preparative*.

**Istoric.** Presupunerea neomogenității substanțelor macromoleculare nu este nouă, deoarece încă în 1887 Engler [2] determină la cauciucul natural o parte solubilă și alta insolubilă în solvenți organici. Astfel cea mai veche metodă de fracționare a fost extracția succesivă.

Precipitarea fracționată, care este și în prezent foarte des folosită, a fost pentru prima dată aplicată în 1913 de Caspari [3] la purificarea cauciucului.

**Clasificarea metodelor de fracționare.** Împărțirea metodelor de fracționare în analitice și preparative are în vedere sensul practic, cu alte cuvinte ține seama de rezultatul oferit : o curbă de distribuție a greutății moleculare sau fracțiuni mai omogene decît proba inițială.

Proprietățile care fac posibilă separarea polimerilor în fracțiuni sau, mai general, care permit determinarea distribuției lor moleculare sînt diverse. Alegînd pe cele mai importante, deosebim următoarele categorii de metode [4] :

I. Fracționarea prin solubilitate, care cuprinde :

a) precipitarea fracționată, care se realizează prin :

— adăugare de nesolvent,
— scăderea temperaturii,
— evaporarea solventului ;

b) titrarea turbidimetrică;
c) metoda sumativă;
d) dizolvarea fracţionată, care cuprinde:

— extracţia directă,
— extracţia din coacervat,
— extracţia din film,
— eluţia pe coloană.

II. Fracţionarea prin adsorbţie selectivă.
III. Fracţionarea prin metode cromatografice.
IV. Fracţionarea prin cromatografie pe gel permeabil.
V. Metode diverse, bazate pe proprietăţi specifice unor categorii restrînse de polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 1

# FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN SOLUBILITATE

## 1.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Separarea speciilor moleculare care constituie polimerii, naturali sau sintetici, formează și în prezent obiectul unor multiple cercetări în chimia macromoleculară.

Datorită caracteristicilor structurale ale polimerilor, starea solvită permite în mare măsură posibilitatea de a selecta macromoleculele în funcție de mărimea lor. Dependența solubilității de greutatea moleculară a constituit pînă nu de mult singurul criteriu de fracționare a polimerilor. Cu toate că experimental separarea fracțiunilor mai omogene a fost realizată de mult, teoretic procesul de fracționare este încă neclarificat.

Dizolvarea polimerului și apoi modificarea condițiilor experimentale cu scopul de a determina separarea fazelor reprezintă principalele etape ale fracționării. Efectiv, separarea macromoleculelor după mărime se face prin distribuția lor între cele două faze, în sensul că fiecare specie moleculară este mai solubilă în precipitat (faza concentrată) decît în soluție (faza diluată).

Fără să abordăm în amănunt teoria separării și echilibrului fazelor, vom expune pe scurt numai problemele principale care contribuie la înțelegerea și la clarificarea procesului de fracționare.

Soluția, ca sistem în echilibru, poate fi considerată ideală dacă respectă condițiile

$$\text{a)}\quad \Delta S_M = -K(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \tag{1.1}$$

în care $n_1$ și $n_2$ reprezintă numărul moleculelor de solvent și respectiv de solvit, $N_1$ și $N_2$ fracțiunile molare ale solventului și solvitului, $K$ constanta lui Boltzmann iar $\Delta S_M$ entropia de amestecare;

$$\text{b)}\quad \Delta H_M = 0 \tag{1.2}$$

în care $\Delta H_M$ reprezintă căldura de amestecare.

Scanned with OKEN Scanner

Relațiile de mai sus arată caracterul întîmplător al amestecării solventului cu solvitul și lipsa efectului termic în timpul procesului de dizolvare. Drept urmare, soluțiile substanțelor macromoleculare nu reprezintă un sistem ideal [5], [5 a]. În consecință s-a considerat că nerespectarea condiției (1.1) reprezintă principala cauză care produce abaterea de la starea ideală.

Huggins și Flory [6] — [14] au stabilit în cazul soluțiilor polimere, pe baza teoriei rețelei, următoarea relație :

$$\Delta S_M^* = -K\,(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2), \tag{1.3}$$

în care $\Delta S_M^*$ reprezintă entropia configurațională, $v_1$ și $v_2$ fracțiunile de volum ale solventului și solvitului date de relațiile $v_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2 x}$ și $v_2 = \dfrac{x n_2}{n_1 + n_2 x}$, iar $x$ numărul de segmente conținute de macromoleculă.

Valabilitatea relației (1.3) se extinde numai asupra soluțiilor de polimeri monodisperși. Considerînd compușii macromoleculari reali, polidisperși, ecuația (1.3) devine

$$\Delta S_M^* = -K(n_1 \ln v_1 + \Sigma\, n_i \ln v_i). \tag{1.4}$$

Bazat pe aceleași considerente, Flory [13] deduce și variația căldurii de amestecare, conform relației

$$\Delta H_M = KT\,\chi_1 n_1\, v_2, \tag{1.5}$$

în care $\chi_1$ este o mărime adimensională care caracterizează energia de interacțiune a particulelor componente ale soluției, raportată la 1 mol de solvent, și este dată de relația

$$\chi_1 = \frac{Z\,\Delta w_{12}\, x_1}{KT}, \tag{1.6}$$

unde $\Delta w_{12}$ reprezintă diferența dintre variația energiei la stabilirea unui contact între particulele diferite față de aceea produsă de un contact între particule identice, $x_1$ numărul de segmente conținute de macromoleculă, iar $Zx_1$ numărul de contacte stabilite de o macromoleculă.

Pentru un polimer polidispers, relația (1.5) devine

$$\Delta H_M = KT\chi_1\, \Sigma\, v_1. \tag{1.7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd valorile date de egalitățile (1.3) și (1.7) în ecuația generală a termodinamicii, se poate calcula variația energiei libere de amestecare parțial molară $\Delta F_M$, conform relației

$$\Delta F_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = \Delta H_M - T\Delta S_M^* = KT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi_1 n_1 v_2). \quad (1.8)$$

Relația (1.8) aplicată la un polimer polidispers trebuie să conțină valoarea lui $\Delta S_M^*$, dată de egalitatea (1.4). După introducerea acestei valori, obținem

$$\Delta F_M = KT(n_1 \ln v_1 + \Sigma n_i \ln v_i + \chi_1 n_1 v_2), \quad (1.9)$$

în care $v_2 = \Sigma v_i$.

Parametrul $\chi_1$, denumit și „coeficientul de interacțiune Flory-Huggins", permite să se determine ponderea reciprocă a influențelor polimer ($P$) — solvent ($S$), $P - P$ și $S - S$. El depinde de solvent, de solvit și de temperatură și este practic independent de greutatea moleculară atît timp cît aceasta este mare. Pentru determinarea cantitativă a parametrului $\chi_1$ [15] este necesar să apreciem dependența lui de concentrație și să estimăm separat componenta lui entalpică și entropică [15].

Prin diferențierea relației (1.8) față de $n_1$ și multiplicarea funcției derivate cu $N$ (numărul lui Avogadro), pentru a putea raporta rezultatele la mol, obținem

$$\Delta\mu_1 = RT\left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right) v_2 + \chi_1 v_2^2\right], \quad (1.10)$$

în care $\Delta\mu_1$ este diferența dintre potențialul chimic al moleculei de solvent în soluție și în stare pură.

Prin derivarea ecuației (1.8) față de $n_2$ se ajunge la

$$\Delta\mu_2 = RT\ [\ln v_2 - (x - 1)\ (1 - v_2) + \chi_1 x\ (1 - v_2)^2], \quad (1.11)$$

unde $\Delta\mu_2$ reprezintă diferența dintre potențialul chimic al unei molecule de solvit în soluție și în stare pură.

În același mod, însă pentru un polimer polidispers, variația potențialului chimic al speciei $x$ ($i = x$, vezi relația (1.9)) la trecerea din stare pură în soluție se obține din ecuația (1.9):

$$\Delta\mu_x = RT\left[\ln v_x - (x - 1) + v_2\ x\left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right) + \chi_1 x\,(1 - v_2)^2\right], \quad (1.12)$$

în care $\Delta\mu_x$ este diferența dintre potențialul chimic al unei molecule de solvit în soluție și în stare pură.

Pentru mai multă claritate, cele de mai sus se pot scrie

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0; \quad \Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 \quad \text{și} \quad \Delta\mu_x = \mu_x - \mu_x^0,$$

unde $\mu_1$, $\mu_2$ și $\mu_x$ sînt potențialele chimice în soluție al solventului, solvitului și, respectiv, al speciei moleculare $x$, iar $\mu_1^0$, $\mu_2^0$ și $\mu_x^0$ reprezintă aceeași mărime pentru componenții sistemului în stare pură.

Micșorarea capacității de dizolvare a solventului (prin adăugare de precipitant, scăderea temperaturii sau evaporarea solventului) determină ca soluția dintr-un sistem în echilibru să devină neechilibrată. Ca urmare apar fenomene de miscibilitate parțială, care determină apariția în sistemul inițial omogen a două faze stabile. Termodinamic, condiția de echilibru între aceste faze este determinată de constanța potențialului chimic al fiecărui component, indiferent de faza în care se află. Matematic aceasta se exprimă prin [13]

$$\mu_1 = \mu_1' \quad \text{și} \quad \mu_2 = \mu_2',$$

unde prin $\mu_1'$ și $\mu_2'$ am notat faza concentrată (precipitatul).

Ultimele egalități stabilesc condițiile de trecere de la miscibilitatea totală la cea parțială, cu alte cuvinte apariția în sistem a celor două faze. Considerînd că $v_2$ variază de la 0 la 1, $\mu_1$ va trece printr-un minim și apoi printr-un maxim. În aceste puncte, diferențialele parțiale ale potențialului chimic sînt nule :

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial v_2}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial v_2^2}\right)_{T,P} = 0. \tag{1.13}$$

Aceste două egalități cuprind momentul în care sistemul omogen polimer-solvent se separă în două faze stabile.

Curba care reprezintă dependența lui $\mu_1$ față de $v_2$ este caracterizată de un punct de inflexiune situat între un maxim și un minim. Faptul că $\mu_1$ și $\mu_2$ se obțin prin derivarea aceleiași relații determină ca pentru un maxim al lui $\mu_1$ să corespundă un minim pentru $\mu_2$. Aplicînd condiția egalității potențialelor chimice asupra derivatei parțiale de ordinul unu și doi ale relației (1.9), obținem

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu_1}{\partial v_2} &= \frac{1}{(1-v_2)} - \frac{1}{\left(1-\frac{1}{x}\right)} - 2\chi_1 v_2 = 0, \\ \frac{\partial^2\mu_1}{\partial v_2^2} &= \frac{1}{(1-v_2)^2} - 2\chi_1 = 0. \end{aligned} \tag{1.14}$$

Eliminînd pe $\chi_1$, putem determina compoziția critică $v_{2c}$ la care are loc separarea fazelor :

$$v_{2c} = \frac{1}{1 + x^{1/2}}, \tag{1.15}$$

care, atunci cînd $x$ este foarte mare, devine

$$v_{2c} = \frac{1}{x^{1/2}}. \tag{1.16}$$

Prin introducerea relației (1.15) în (1.14) putem obține valoarea coeficientului de interacțiune Flory-Huggins pentru care va avea loc separarea fazelor :

$$\chi_{1c} = \frac{(1 + x^{1/2})^2}{2x} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{x^{1/2}}. \tag{1.16'}$$

Prin intermediul acestei relații se dovedește că, în funcție de valoarea $x$ a greutății moleculare, $\chi_2$ depășește cu o cantitate foarte mică mărimea 1/2.

Aplicînd condiția de echilibru la relația (1.12), aceasta din urmă se va putea scrie într-o formă mai concisă, și anume [16] — [19], [20], [21]

$$\ln \frac{v_x'}{v_x} = \sigma x \quad \text{sau} \quad \frac{v_x'}{v_x} = e^{\sigma x}, \tag{1.17}$$

în care

$$\sigma = v_2 \left(1 - \frac{1}{\overline{x}_n}\right) - v_2' \left(1 - \frac{1}{\overline{x}_n}\right) + \chi_1 [(1 - v_2)^2 - (1 - v_2')^2]. \tag{1.18}$$

Relația (1.17) reprezintă criteriul de repartiție a macromoleculelor din specia $x$ între cele două faze separate din sistemul inițial omogen. Totodată ea precizează că fiecare specie conținută de polimerul polidispers se va găsi în concentrație mai mare în precipitat. De remarcat [18] că ecuația (1.17) nu semnifică împărțirea strictă între cele două faze a speciilor moleculare conținute de polimer. La separare, compoziția fazelor nu se deosebește calitativ, ci cantitativ, fiecare specie, indiferent de valoarea lui $x$, aflîndu-se în ambele faze. Caracteristic atît pentru specie, cît și pentru fază este fracțiunea de volum.

Analiza fenomenelor care participă în procesul de separare a fazelor a evidențiat că distribuția unei specii între faze este condiționată de mai mulți parametri, a căror determinare experimentală este grea și lipsită de sens practic. Important este să putem aprecia „eficacitatea" separării, cu alte cuvinte posibilitatea de a selecta într-o fază majoritatea lanțurilor care aparțin aceleiași specii moleculare.

Considerînd $V$ și $V'$ volumele fazei diluate și respectiv al celei concentrate la echilibru, fracțiunea $f_x$ din specia $x$ care rămîne în soluție va fi dată de relația [12], [18], [19]

$$f_x = \frac{Vv_x}{(Vv_x + V'v'_x)} = \frac{1}{1 + Rv'_x/v_x}, \tag{1.19}$$

în care $R = V'/V$.

Folosind relația (1.17), obținem

$$f_x = \frac{1}{1 + Re^{\alpha x}}. \tag{1.20}$$

Fracțiunea $f'_x$ din aceeași specie $x$ care se află în faza concentrată va fi dată de relația

$$f'_x = \frac{Re^{\alpha x}}{1 + Re^{\alpha x}}. \tag{1.21}$$

Analizînd relațiile (1.20) și (1.21), se constată că, pentru $x \to \infty$, $f_x = 0$ și $f'_x = 1$, iar cînd $x \to 0$, $f_x = \frac{1}{1+R}$ și $f'_x = \frac{R}{1+R}$. Valoarea funcțiilor $f_x$ și $f'_x$ corespunzătoare variației lui $x$ de la 0 la $\infty$ relevă faptul că pentru o specie cu greutate moleculară foarte mare ($x \to \infty$) cantitatea din ea rămasă în faza diluată este neglijabilă. Totodată, mărimea $f'_x = \frac{R}{1+R}$, corespunzătoare pentru $x = 0$, este importantă, deoarece reprezintă numărul speciilor jos moleculare care rămîn în precipitat indiferent de valoarea lui $x$. Experimental această concluzie teoretică se manifestă prin efectul „de coadă", pe care-l vom analiza în paragrafele următoare.

Importanța practică a relațiilor (1.20) și (1.21) este că oferă posibilitatea de a dirija parametrii fracționării în sensul obținerii unor rezultate satisfăcătoare.

Huggins [22] definește „factorul de împrăștiere" $a^0$ și stabilește cu ajutorul lui eficiența-limită $\varepsilon$ în cazul unei fracționări ideale. Astfel, în cazul precipitării fracționate,

$$\varepsilon_{II} = \frac{2f_{II}(\bar{x}_{n\,II} - \bar{x}^0_n)}{(1 + a^0)\,a^0\bar{x}^0_n}. \tag{1.22}$$

iar pentru dizolvarea fracționată

$$\varepsilon_I = \frac{2f_I(\bar{x}^0_n - \bar{x}_{n\,I})}{(1 - a^0)\,a^0\bar{x}^0_n}, \tag{1.22'}$$

unde $f_{II}$ și $f_I$ reprezintă cantitatea de polimer aflată în soluție și respectiv în precipitat, $\bar{x}_{nI}$ și $\bar{x}_{nII}$ media numerică a gradului de polimerizare al speciilor aflate în soluție și respectiv în precipitat, iar $\bar{x}_n^0$ media numerică a gradului de polimerizare a probei nefracționate.

Dependența eficienței fracționării de greutatea moleculară medie a polimerului nefracționat, de polidispersie, de concentrație și de coeficientul de interacțiune determină ca majoritatea relațiilor din acest capitol să fie lipsite de sens cantitativ. Chiar și $\sigma$ din (1.18) trebuie acceptat doar ca o mărime care, folosită ca exponent în relația (1.17), caracterizează distribuția dintre faze a speciilor moleculare conținute de un polimer polidispers.

Considerațiile teoretice expuse pînă acum vor fi aplicate la majoritatea metodelor de fracționare, mai exact la acelea care își bazează separarea fracțiunilor pe distribuția macromoleculelor dintre două faze.

## 1.2. PRECIPITAREA FRACȚIONATĂ

Dependența solubilității polimerilor de greutatea lor moleculară a constituit primul mijloc de investigare a polidispersiei substanțelor macromoleculare. Metoda cuprinde o separare de faze care, în cazul precipitării fracționate, poate fi determinată de :

— adăugarea de nesolvent (NS),
— scăderea temperaturii,
— evaporarea solventului.

În practica experimentală, cele trei procedee sînt alese în funcție de proprietățile polimerului cercetat. Remarcăm că în cazul primului procedeu sistemul este ternar și, în consecință, raționamentele privitoare la separarea fazelor devin mai complexe [23].

Independent de modul cum se determină apariția celor două faze, interesează :

— polidispersia polimerului în cele două faze ;
— compoziția fazelor ;
— bazele teoretice pentru stabilirea condițiilor optime de lucru.

### 1.2.1. POLIDISPERSIA POLIMERULUI ÎN CELE DOUĂ FAZE

Pentru fracționare, principala semnificație a relației (1.17) este că fiecare specie moleculară conținută de un polimer polidispers este mai solubilă în faza concentrată. Considerînd un compus macromolecular [13] cu $\bar{x}_n = 1\,000$ și distribuția „cea mai probabilă" a greutății moleculare, se pot calcula $f_x$ și $f'_x$ din relațiile (1.20) și (1.21) după separarea fiecărei fracțiuni. Notînd cu $W_x$ fracția în greutate a speciei $x$ în distribuția ini-

țială a polimerului nefracționat, cantitatea din această specie conținută în faza diluată după precipitarea primei fracțiuni va fi dată de relația:

$$f_{x_1} = W_x \frac{1}{1 + Re^{\sigma x}}. \tag{1.23}$$

Faza concentrată va conține din aceeași specie cantitatea dată de relația

$$f'_{x_1} = 1 - f_{x_1} = \frac{Re^{\sigma x}}{1 + Re^{\sigma x}}. \tag{1.24}$$

Indicele numeric reprezintă ordinea separării fracțiunilor.

Figura 1.1 și relațiile anterioare arată că separarea prin fracționare este îmbunătățită dacă raportul $1/R$ crește. Realizarea separării prin fracționarea soluțiilor diluate impune folosirea unor volume mari de lichid și, în consecință, oferă un caracter laborios operației. Practica experimentală se servește de un compromis, deoarece de la un moment dat majorarea diluției nu aduce o creștere a eficienței care să justifice efortul de a lucra cu volume mari de lichid. Este recomandabil ca în cazul fracționării

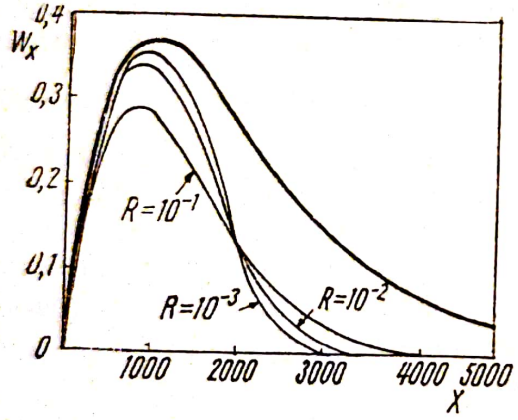



Fig. 1.1. — Curba de separare calculată pentru un polimer a cărui distribuție în greutate ($W_x$) este dată prin curba de sus. Separarea s-a realizat prin precipitare în următoarele condiții: $R = 10^{-3}$, $10^{-2}$ și $10^{-1}$. Valorile corespunzătoare ale lui σ sînt alese arbitrar, astfel ca $f_x = 1/2$ cînd $x = 2000$. S-au folosit următoarele perechi de valori: $\sigma = 3{,}456.10^{-3}$ și $R = 10^{-3}$; $\sigma = 2{,}303.10^{-3}$ și $R = 10^{-2}$; $\sigma = 1{,}151.10^{-3}$ și $R = 10^{-1}$ [13].

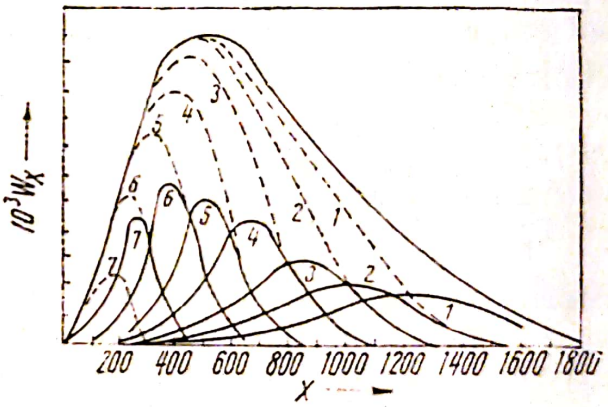



Fig. 1.2. — Polidispersia fracțiunilor obținute prin separarea în porțiuni a unui polimer a cărui distribuție este reprezentată de curba de sus. Liniile întrerupte reprezintă distribuția polimerului rămas în faza diluată după separarea fiecărei fracțiuni, iar liniile pline pe aceea fracțiunilor [18].

unui polimer cu $M \simeq 10^6$ soluția inițială să prezinte concentrația de 0,1%, iar dacă $M \simeq 10^5$ concentrația de 1%.

Continuînd adăugarea NS, fracțiunea a doua va avea distribuția $W_x f_{x_1} f'_{x_2}$, a treia o va avea egală cu $W_x f_{x_1} f_{x_2} f'_{x_3}$ etc. Cunoașterea valorilor lui $R$ și σ permite calcularea valorilor lui $f_x$ și $f'_x$ pentru toate fracțiunile separate [18], [19] (fig. 1.2).

Raționamentele anterioare se referă la fracționarea compușilor macromoleculari în sisteme binare P — S. Acest lucru este posibil prin scăderea temperaturii sau prin evaporarea solventului. Procedeul precipitării fracționate prin adăugare de NS necesită abordarea problemei pe baza teoriei caracteristice sistemelor ternare P—S—NS. Trecerea de la sistemul binar la cel ternar afectează valorile lui $R$ și $\sigma$; pînă în prezent problema nu a fost studiată sistematic, considerîndu-se că în principiu raționamentele expuse își păstrează valabilitatea și în acest caz.

### 1.2.2. COMPOZIȚIA CELOR DOUĂ FAZE

Abordarea problemei fracționării polimerilor din punctul de vedere al statisticii termodinamice conduce în general la formulări greoaie pentru care determinarea parametrilor este anevoioasă. Schultz [17] — [19] a dedus relația (1.17) bazat pe considerente pur energetice, sugerate de legea de distribuție a lui Nernst. Aparent rezultatele sînt simplificate, însă aceasta s-a obținut prin sacrificiul introducerii unor erori care nu mai permit descrierea completă a procesului de fracționare. Admițînd că energia de interacțiune dintre un segment al lanțului polimer și vecinii lui este $\varepsilon''$ în faza diluată și $\varepsilon'$ în precipitat, la trecerea unei specii moleculare cu gradul de polimerizare $P$ din prima în a doua fază ultima cîștigă o energie egală cu $P(\varepsilon'' - \varepsilon') = P\varepsilon$ (în cazul trecerii unei cantități de polimer dintr-o fază în alta, $P$ devine $\overline{P}$). Reprezentarea generală a distribuției speciilor între cele două faze conform legii lui Nernst este

$$\frac{C_{P(S)}}{C_{P(G)}} = K, \tag{1.25}$$

în care $C_{P(S)}$ și $C_{P(G)}$ reprezintă concentrația polimerului în soluție și, respectiv, în precipitat (gel).

Constanta $K$ trebuie să respecte legea lui Boltzmann, după care

$$K = \exp(E/RT). \tag{1.26}$$

În urma celor expuse mai înainte, $E = P\varepsilon$, iar $\varepsilon$ depinde liniar de fracțiunea de volum a precipitantului $\gamma_F$, conform relației

$$\varepsilon = A + B\gamma_F, \tag{1.27}$$

$A$ și $B$ sînt constante empirice.

Ulterior [23] relația (1.28) a fost modificată prin cuprinderea de parametri noi cu scopul obținerii unei concordanțe mai bune. După aceste modificări, egalitatea de mai sus devine

$$C_{P(S)} = C_{P(G)}\,\lambda \exp\,[\overline{P}^m(A + B\gamma_P)/R\theta], \qquad (1.29)$$

în care $m$ este un exponent empiric, $\lambda$ — factor de „activitate", al cărui ordin de mărime este de 10—100 și pe care Schultz [24] l-a interpretat ca grad de asociere de ordinul $n$ cu valoarea 1,5 — 2,0;

$$\theta = \frac{V_S}{V_G}\, e^{\frac{\overline{P}\varepsilon}{RT}} = 0{,}6 - 1{,}0$$

($V_S$ fiind volumul fazei diluate, iar $V_G$ volumul fazei concentrate).

Ținînd seama de aceste modificări, relația (1.29) devine

$$C_{P(S)} = C^n_{P(G)} \exp\,[\overline{P}^m(A + B\gamma_P)/R\theta]. \qquad (1.30)$$

Relațiile (1.28) — (1.30) conțin cîteva ipoteze care afectează direct valabilitatea lor. Dintre acestea remarcăm:

— legea de distribuție a lui Nernst este valabilă numai în cazul se părării unor faze complet nemiscibile;

— este neglijat efectul entropiei determinat de diferența concentrațiilor polimerului în cele două faze;

— $\varepsilon$ depinde numai de natura polimerului și sistemul S — P cu toate că ulterior s-a dovedit complexitatea semnificației sale.

Faptul că S și NS sînt miscibili în orice proporție determină ca la precipitare polimerul separat să antreneze o cantitate sesizabilă din acești componenți ai sistemului.

În mod surprinzător, cercetarea experimentală a compoziției fazelor în precipitarea fracționată nu a constituit un scop, ci doar întîmplător, ca simplă ipoteză teoretică, s-a afirmat că gelul ar putea conține, pe lîngă polimer, și solvent [25]. Primele încercări experimentale de analiză a fazei gel aparțin lui Nasini și colab. [26], care erau însă mai mult interesați de fracționarea polietilenei de presiune înaltă decît de analiza fazelor. Sistematic și în amănunt problema a fost studiată de Patat și colab. [27], [28], care, pe baza unui vast material experimental (mai mulți polimeri și 12 sisteme de S/NS), ajung la următoarele concluzii:

— faza gel este un sistem complex format din P, S și NS;

— raportul S/NS în această fază este constant pentru un sistem dat (P — S — NS — temperatură) și independent de concentrația soluției

inițiale. De asemenea acesta nu depinde de concentrația polimerului în momentul apariției primei tulbureli la adăugarea NS sau de greutatea moleculară a compusului macromolecular studiat;

— apariția celor două faze nu poate fi determinată decît atunci cînd se realizează o anumită valoare a raportului S/NS. Mărimea acestui raport tinde spre o limită care este atinsă cînd greutatea moleculară a polimerului devine infinit mare;

— cantitatea de polimer din faza gel este funcție de concentrația soluției inițiale și de greutatea lui moleculară. Fracțiunea volumetrică a polimerului în faza gel depinde liniar de fracțiunea volumetrică a NS și este independentă de concentrația soluției inițiale și de greutatea moleculară medie a solvitului în cele două faze;

— faza gel este compusă din două sau din mai multe straturi, caracterizate de un conținut diferit în polimer. Raportul S/NS în întreaga fază concentrată este constant.

Aceste concluzii au permis interpretarea precipitării macromoleculelor prin echilibrul de solvatare [29]. Atacul lanțului polimer în timpul dizolvării de către molecula (sau moleculele) de solvent are ca urmare formarea unui complex, conform reacției

$$iS + M = S_i M$$

$$K_1 = \frac{[S_i M]}{[S^i]\,[M]}$$

în care S este molecula de solvent și $i$ un factor care specifică numărul moleculelor de solvent ce se solvatează cu o unitate monomeră din lanțul polimer. Parantezele drepte reprezintă concentrația în moli/l.

Dacă procesul de solvatare se repetă de $k$ ori, reacția de mai sus devine

$$k\,(iS + M) = kS_i M, \tag{1.31}$$

$$K_1 = \frac{[S_i M]^k}{[S]^{ik}\,[M]^k},$$

în care M reprezintă unitatea monomeră.

La adăugarea NS, acesta reacționează fie cu solventul:

$$(NS) + zS = S_z(NS), \tag{1.32}$$

($z$ este numărul moleculelor de solvent), fie cu complexul solvatat :

$$kS_i\,M + (NS) = (NS)S_{k(i-s)} + ksS, \tag{1.33}$$

$$K_2 = \frac{[(NS)\,S_{k(i-s)}\,M_k]\,[S]^{ks}}{[S_i\,M]^k\,[NS]}, \tag{1.34}$$

Constanta de echilibru $K$ a reacției generale va fi obținută din relația

$$K = K_1K_2 = \frac{[(NS)\,S_{k(i-s)}\,M_k]}{[NS]\,[S]^{k(i-s)}\,[M]^k}, \tag{1.35}$$

unde $sk$ numărul moleculelor de solvent puse în libertate prin reacția dintre complexul solvatat și NS.

Mărimile conținute în relația (1.35) se pot determina experimental. Din aceeași egalitate se remarcă proporționalitatea dintre concentrația complexului, cantitatea de nesolvent NS adăugată și gradul de polimerizare al probei cercetate. Nu trebuie să surprindă faptul că o creștere a concentrației solventului determină majorarea cantității de complex solvatat. Acest fenomen este cauzat de deplasarea provocată de solvent în echilibrul reacțiilor (1.32) și (1.35).

Prezența solventului în faza gel se explică cu ajutorul modelului hidrodinamic al sferei impermeabile pentru lanțul polimer în soluție [30]—[32], care arată că mărimea cantității de solvent antrenată de ghemul macromolecular este proporțională cu greutatea moleculară, prin urmare se poate presupune că factorul $i$ din relația (1.30) va crește o dată cu greutatea moleculară a polimerului. În lumina teoriei lui Flory [33], [34], acest factor va crește proporțional cu $\alpha$ (exponentul din relația $[\eta] = KM^\alpha$), concluzie valabilă și pentru factorul $s$. Deoarece $k$ (v. rel. (1.31)) este proporțional cu $1/\overline{P}^\alpha$ [29] rezultă că mărimea $ks$ este constantă, de unde deducem că prin reacția (1.33), independent de gradul de polimerizare al probei cercetate, va fi pusă în libertate întotdeauna o cantitate de solvent. În concluzie, deoarece $s$, $i$ și $k$ sînt proporționale primele două cu $\overline{P}^\alpha$ și ultima cu $1/\overline{P}^\alpha$, reiese că mărimea $k\,(i - s)$ este constantă, ceea ce reprezintă dovada teoretică a constatării experimentale că raportul molar S/NS în faza gel este constant și independent de gradul de polimerizare și de concentrația polimerului cercetat.

### 1.2.3, BAZELE TEORETICE PENTRU STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE LUCRU

Considerînd fracționarea prin precipitare a unui polimer cu distribuția greutății moleculare dată de funcția $F_{(x)}$, obținem 1,2, . . . , $n$ fracțiuni, a căror distribuție este reprezentată în figura 1.3 [35], [36] prin curbele

$f_1, f_2, \ldots, f_{i-1}, f_i, \ldots, f_n$. Aria cuprinsă între curba $F_{(x)}$, $x_i$ și $x_{i-1}$ este egală cu suprafața determinată de curba $f_i$. Din figură reiese că fiecare fracțiune obținută posedă o polidispersitate specifică a greutății moleculare, de fapt necunoscută, care numai aproximativ poate fi considerată asemănătoare cu aceea a polimerului nefracționat. Totodată din aceeași figură se vede că neomogenitatea fracțiunilor este mai restrînsă decît aceea a polimerului inițial.

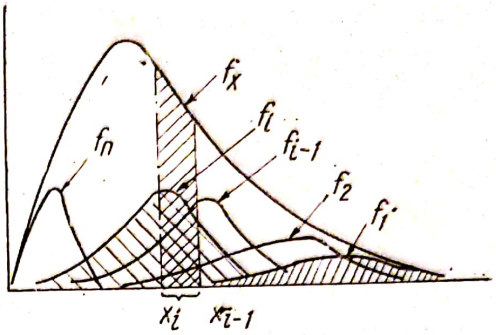


Fig. 1.3

Cantitatea $W_i$ de polimer separată în fracțiunea $i$ este dată de relația

$$W_i = \int K_i \prod_{\lambda=1}^{i-1} (1 - K_\lambda) F_{(x)}\, dx, \quad (1.36)$$

în care

$$K = \frac{1}{1 + R_\lambda e^{\sigma\lambda x}}.$$

Definim mărimea $M_i$ prin relația

$$M_i = m_i W_i = \int_0^\infty K_i \prod_{\lambda=1}^{i-1} (1 - K_\lambda)\, x^\alpha F_{(x)}\, dx, \quad (1.37)$$

unde $\alpha$ este exponentul din relația lui Mark-Houwinck, $x$ greutatea moleculară și $m_i$ media gravimetrică a greutății moleculare a fracțiunii $i$ cînd $\alpha = 1$

Din relația (1.37), în continuare, putem deduce

$$\sum_{\lambda=0}^{n-\lambda=i-1} W_{n-\lambda} = \int_0^\infty \prod_{\lambda=1}^{i} (1 - K_\lambda) F_{(x)}\, dx \quad (1.38)$$

și

$$\sum_{\lambda=0}^{n-1=i+\lambda} M_{n-\lambda} = \int \prod_{\lambda=1}^{i} (1 - K_\lambda)\, x^\alpha F_{(x)}\, dx. \quad (1.39)$$

Definim $x_i$ (greutatea moleculară a speciei $i$) prin relația

$$\int_0^\infty \prod_{\lambda=1}^{i} (1 - K_\lambda) F_{(x)}\, dx = \int_0^{x_i} F_{(x)}\, dx. \quad (1.40)$$

Ca urmare, putem exprima pe $W_i$ prin relația

$$W_i = \int_{x_i}^{x_{i-1}} F_{(x)}\, dx. \tag{1.41}$$

Definind mărimea $\Delta_i$ prin relația

$$\Delta_i = M_i - \int_{x_i}^{x_{i-1}} x^{\alpha} F_{(x)}\, dx, \tag{1.42}$$

condițiile de lucru pe care le adoptăm la fracționarea unui polimer trebuie să asigure îndeplinirea următoarei inegalități :

$$\Delta_i \ll \int_{x_i}^{x_{i-1}} x^{\alpha} F_{(x)}\, dx. \tag{1.43}$$

Respectarea relației (1.43) determină ca $m_i$ să se afle în domeniul dat de relația (1.44) :

$$x_i \leqslant m_i^{1/\alpha} \leqslant x_{i-1}. \tag{1.44}$$

Dacă $\Delta_i$ este atît de mic încît $F_{(x)}$ să poată fi considerat constant în acest domeniu și $\alpha = 1$, atunci

$$m_i = \frac{1}{2}(x_{i-1} + x_i)$$

și

$$\int_0^{m_i} F_{(x)}\, dx = \sum_{\lambda=0}^{n-\lambda=i+1} W_{n-\lambda} + \frac{1}{2} W_i. \tag{1.45}$$

Egalitatea (1.45), dedusă pe baza respectării condiției (1.43), este similară cu formula lui Schultz și Dinglinger [37], folosită curent pentru calcularea curbei integrale de distribuție. Pentru practica experimentală, raționamentele matematice de mai sus sînt importante, deoarece reprezintă un mod de apreciere a exactității rezultatelor fracționării. Totodată, din relațiile anterioare se desprind condițiile pe care trebuie să le respecte fracțiunile separate pentru a asigura calitatea corespunzătoare rezultatelor obținute. Aceste condiții sînt:

— $\Delta_i$ trebuie să respecte relația (1.43) și

— intervalul de integrare $d_i = x_{i-1} - x_i$ să fie mic.

Nerespectarea condiției (1.43) de către $\Delta_i$ determină ca greutatea moleculară $m_i$ a fracțiunii $i$ să iasă în afara domeniului $d_i$ chiar dacă $\Delta_i$ este mic. Într-un interval $d_i$ mare nu putem neglija variația funcției $F_{(x)}$ și, în consecință, nu poate fi aproximată drept constantă. Întinderea domeniului $d_i$ este determinată de numărul de fracțiuni. Prin rezolvarea ecuației (1.43) obținem

$$\left(\ln 2 + \frac{\pi^2}{12}\right) \frac{\alpha}{(\ln R)^2} \ll \frac{x_{i-1} - x_i}{y}, \tag{1.46}$$

în care

$$R_{i-1} \geqslant R \geqslant R_i \quad \text{și} \quad x_i \leqslant y \leqslant x_{i-1}.$$

Dacă presupunem că întregul domeniu al greutății moleculare cuprins de polimerul nefracționat este împărțit în $n$ fracțiuni, astfel ca toate $d_i$ să fie egale, atunci

$$\left(\ln 2 + \frac{\pi^2}{12}\right) \frac{\alpha}{(\ln R)^2} < \frac{1}{n-1}. \tag{1.47}$$

Precipitarea fracționată este metoda în care prin separarea fazelor se poate realiza echilibrul dintre polimerul precipitat și cel rămas în soluție, fapt care determină ca la fiecare separare eficiența fracționării să fie maximă.

Noțiunea de eficiența fracționării (vezi paragraful 1.1, relațiile (1.22) și (1.22′)) a fost definită de mult [24], însă sensul și interpretarea ei au evoluat în funcție de modul de abordare a problemei. Diversitatea comportării polimerilor în cursul procesului de fracționare a făcut ca părerile privitoare la eficiența separării să difere și, în consecință, condițiile experimentale recomandate să fie specifice fiecărui sistem. În cele ce urmează vom prezenta cîteva puncte de vedere referitoare la această problemă, din care rezultă că analiza teoretică a eficienței fracționării mai reclamă numeroase clarificări.

Inițial condiția ca o fracționare să fie eficientă era dată de posibilitatea separării unor porțiuni a căror greutate moleculară să fie cît mai diferită. Aceasta era cerința necesară, însă nu și suficientă, deoarece deosebirea se referă numai la media greutății moleculare a fracțiunilor și nu la omogenitatea lor. Este posibil ca două fracțiuni distincte ca medie a greutății moleculare să aibă distribuția lungimii lanțurilor identică. Curbele de fracționare se construiesc pe baza fracțiunilor separate, indiferent dacă sînt mai mult sau mai puțin omogene.

Scanned with OKEN Scanner

Apelînd la interpretarea separării fazelor prin echilibrul de solvatare [29], eficiența fracționării poate fi determinată de raportul fracțiunii de masă a unei specii conținute într-o porțiune separată prin precipitare față de întreaga masă separată. Notînd eficiența cu $\varepsilon$ și fracțiunea de masă din complexul solvatat corespunzătoare speciei $x$ cu $K_0$, obținem relația

$$\varepsilon = \frac{m_{K_0(x)}}{\sum_{x=1}^{x=\infty} m_{K_0}}, \tag{1.48}$$

în care $m_{K_0(x)}$ este fracțiunea de masă din complexul solvatat care corespunde speciei $x$ în porțiunea separată, iar $m_{K_0}$ masa totală a fracțiunii.

Relația (1.48), similară cu egalitățile stabilite de Huggins [23] (1.22) și (1.22′) pe considerente termodinamice, permite, ținînd seama de ecuația (1.35), să se calculeze masa complexului solvatat din egalitatea

$$m_{K_0} = K\,[\mathrm{NS}][\mathrm{S}]^{k(i-s)}\,[\mathrm{M}]^k\,V_s K_0. \tag{1.49}$$

Introducînd (1.49) în (1.48), obținem

$$\varepsilon = \frac{K_x\,[\mathrm{M}]_x^k\,K_{0(x)}}{\sum_{x=1}^{x=\infty} K\,[\mathrm{M}]_x^k\,K_0} \qquad 0 \leqslant \varepsilon \leqslant 1. \tag{1.50}$$

Din relația (1.50) se desprind condițiile care asigură calitatea rezultatelor fracționării prin precipitare succesivă. Fracțiunile obținute sînt mai omogene și bine definite dacă :

— concentrația soluției inițiale este mică ;
— greutatea moleculară medie a probei cercetate este mare ;
— solventul este rău și precipitantul slab [38] ;
— distribuția polimerului nefracționat este îngustă.

Ulterior, pe baza unor raționamente teoretice susținute de date experimentale exacte (fig. 1.4 și 1.5), Koningsveld și Staverman [39] ajung la o concluzie cu totul deosebită, și anume că diluția mare a soluției inițiale nu favorizează eficiența separării. Autorii amintiți arată că, separînd porțiuni mici din soluții diluate, obțin fracțiuni a căror neomogenitate depășește pe aceea a probei inițiale. Drept urmare se recomandă separarea dintr-o soluție mai puțin diluată a unor fracțiuni cu conținut mare de polimer.

Din figura 1.4 se constată că neomogenitatea fazei diluate descrește continuu cu creșterea cantității $x$ de polimer cuprinse în precipitat. Acest fapt sugerează că la precipitarea succesivă marea majoritate a probei ar trebui să se afle în faza concentrată, iar fracțiunea să constituie faza diluată

Scanned with OKEN Scanner

[40]. Prin acest procedeu, polidispersia porțiunilor separate nu mai depinde de concentrația inițială a soluției. Concluziile acestea sînt confirmate atît de literatura de specialitate [41], cît și de autorii lucrării [39], care aplică calculul teoretic la o precipitare prin scăderea temperaturii.

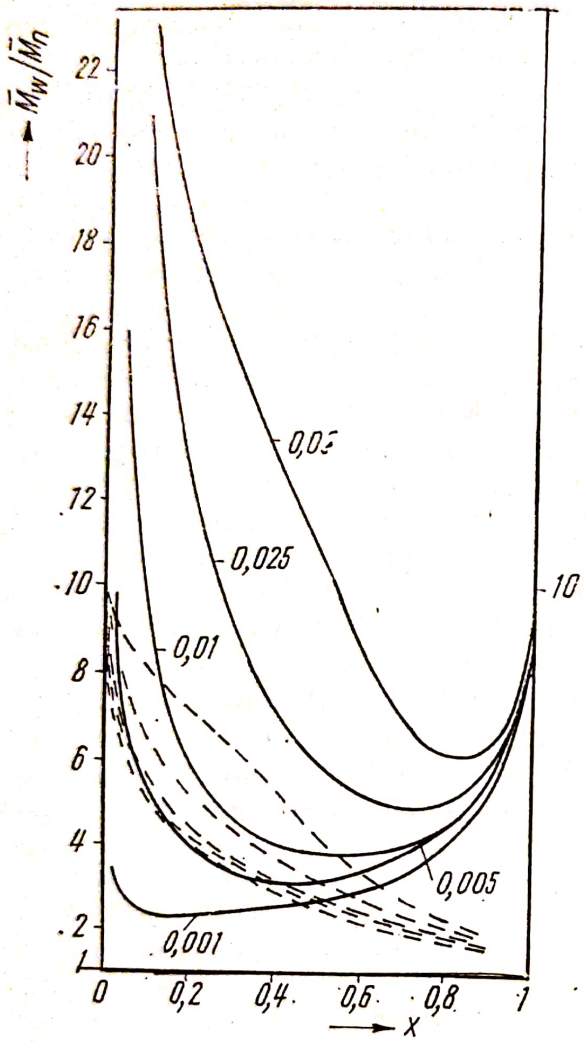



Fig. 1.4. — Eterogenitatea fracțiunilor calculată în funcție de cantitatea $x$ de polimer conținută. Distribuția inițială a probei a fost logaritmică normală ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 10$). Liniile pline reprezintă faza concentrată, iar cele punctate pe cea diluată. Cifrele de pe curbă reprezintă concentrația soluției inițiale [39].

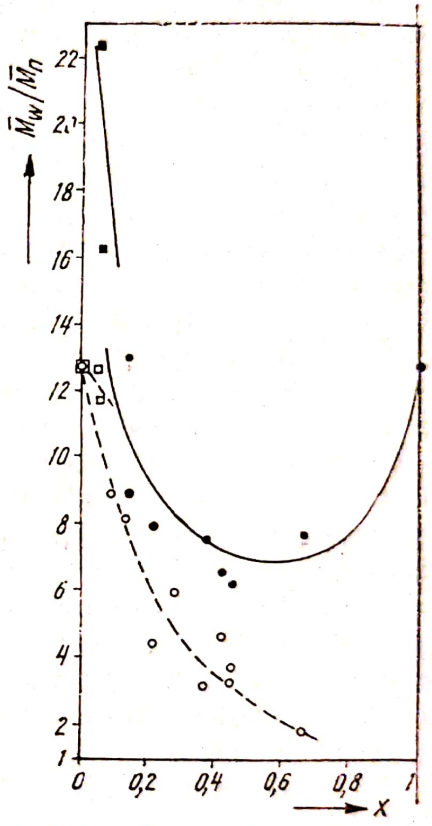



Fig. 1.5. — Eterogenitatea determinată experimental pentru fracțiunile separate și dependența ei de cantitatea $x$ de polimer conținută. Fracțiunile în faza concentrată: ● concentrația inițială 1%; ■ concentrația inițială 2%. Fracțiunile în faza diluată: ○ concentrația inițială 1%; □ concentrația inițială 2% [39].

Exactitatea și caracterul reproductibil al rezultatelor obținute prin precipitarea fracționată determină ca în prezent această metodă să fie frecvent folosită și să constituie testul pentru noile procedee de separare.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatura simplă, eficiența maximă în fiecare etapă a separării și posibilitatea de a o aplica la toți polimerii cunoscuți sînt principalele cauze care determină ca această metodă să constituie un mijloc sigur de cercetare a polidispersiei polimerilor. La aceasta se adaugă și faptul că metoda constituie unul dintre principalele mijloace de obținere a polimerilor cu polidispersie micșorată. Posibilitatea de a prelucra cantități relativ mari de soluție permite obținerea „polimerilor-etalon" care servesc la stabilirea dependenței principalelor proprietăți fizico-mecanice a compușilor macromoleculari de greutatea moleculară și la trasarea curbelor-etalon pentru metodele de fracționare care necesită o calibrare față de greutatea moleculară.

Extinderea la scară-pilot a instalațiilor de realizare a precipitării succesive [42], [43] nu modifică principiul metodei și, în consecință, vor fi prezentate în indexul care încheie acest capitol.

„Efectul de coadă" este unul dintre neajunsuri. Prima fracțiune obținută prin precipitarea succesivă poate conține cantități însemnate de polimer cu greutate moleculară mică. Acest fenomen este o consecință termodinamică a procesului de separare a fazelor și nu este cauzat de „coprecipitarea" sau „antrenarea mecanică" a lanțurilor scurte. Acest efect poate fi micșorat atît prin refracționarea primei fracțiuni, cît și prin redizolvarea precipitatului, majorînd temperatura sistemului.

Trebuie semnalate tot ca neajunsuri ale acestei metode durata mare și nevoia de a prelucra cantități relativ mari de lichid. Datorită acestor dezavantaje, în ultimul timp se recomandă înlocuirea precipitării succesive cu alte metode. Cauza acestei tendințe este determinată de rapiditatea mai mare a noilor metode de investigare și de posibilitatea de a separa un număr mai mare de fracțiuni. Avantajul este aparent dacă ne gîndim la faptul că metodele noi necesită determinări preliminare, care adesea sînt îndelungate și anevoioase.

Scott [20], [21] a comparat precipitarea fracționată cu dizolvarea succesivă prin analiza matematică a rezultatelor unor fracționări teoretice. Autorul constată că fracțiunile cu greutate moleculară mare obținute prin extracție sînt mai puțin polidisperse decît cele separate prin precipitare, în timp ce acelea cu greutate moleculară mică sînt mai omogene. Problema nu este definitiv elucidată, pentru că Hall [44], contrar constatărilor anterioare, determină în cazul precipitării fracționate, pentru primele porțiuni separate, o viscozitate intrinsecă mai mare decît cele ale ultimelor fracțiuni obținute prin extracție succesivă.

## 1.3. TITRAREA TURBIDIMETRICĂ

Transformarea metodelor de fracționare în mijloace eficace și rapide de determinare a polidispersiei compușilor macromoleculari constituie și acum unul dintre scopurile principale ale cercetărilor din acest domeniu. Folosirea în acest scop de către Morey și Tamblyn [45] a titrării turbi-

Scanned with OKEN Scanner

dimetrice a rezolvat, cel puțin din punct de vedere calitativ, această problemă. Totuși, aplicarea titrării turbidimetrice la o gamă largă de compuși macromoleculari naturali și sintetici [41] — [49] a scos în evidență pe lîngă avantaje, și neajunsurile acestei metode.

Determinarea polidispersiei compușilor macromoleculari prin intermediul turbidității $\tau$ produse de adăugarea NS peste o soluție diluată de polimer are un caracter calitativ. Ieșirea din soluție a polimerului sub formă de suspensie nu permite determinarea certă a funcției de distribuție a solvitului. Caracterul real al rezultatelor titrării turbidimetrice este condiționat față de celelalte metode de fracționare de un nou parametru, și anume proprietățile suspensiei în contextul condițiilor experimentale. Creșterea turbidității sau micșorarea transmisiei luminii poate prezenta o apreciere a cantității de polimer precipitat dacă se îndeplinesc următoarele condiții [44]:

— stabilirea corecției de diluție datorită adăugării NS;

— particulele suspensiei să aibă aceeași mărime, iar în timpul titrării turbidimetrice polimerul precipitat proaspăt să formeze noi particule și să nu se depoziteze pe cele deja existente;

— umflarea particulelor datorită variației compoziției sistemului să nu afecteze forma lor. Acest fenomen, dacă are loc, modifică turbiditatea prin intermediul indicelui de refracție pe care-l influențează direct. Efectul poate fi înlăturat dacă S și NS au indici de refracție asemănători.

Cu toate că îndeplinirea cerințelor de mai sus solicită precauții experimentale multiple, rapiditatea titrării turbidimetrice a determinat folosirea ei la cercetarea polidispersiei a aproximativ 50 de compuși macromoleculari [50].

Turbiditatea, ca metodă de apreciere a proprietăților de solubilitate a polimerilor, constituie în prezent un mijloc util de investigare, care cunoaște din punct de vedere experimental trei aspecte principale:

— titrarea turbidimetrică prin precipitare, care se poate realiza prin adăugarea NS sau scăderea temperaturii [51] — [57];

— titrarea turbidimetrică prin dizolvare *, care reprezintă măsurarea scăderii opalescenței, produsă inițial în soluția polimeră datorită adăugării continue a unui solvent;

— titrarea punctului de precipitare [58] — [61], care este o tehnică modernă, aplicată în speță la copolimeri și în general la compușii macromoleculari care prezintă, pe lîngă distribuția greutății moleculare, și pe aceea a compoziției chimice.

### 1.3.1. TITRAREA TURBIDIMETRICĂ PRIN PRECIPITARE

a. **Baze teoretice.** Metoda titrării turbidimetrice prin adăugare de NS constă în măsurarea turbidității și în corelarea acestei determinări cu

* Procedeul acesta fiind mai rar folosit, nu ne vom ocupa de descrierea lui.

cantitatea de polimer ieșită din soluție. Stabilirea acestei legături permite trasarea curbei de distribuție a greutății moleculare.

b. **Determinarea turbidității.** Între intensitatea $I$ a fasciculului luminos care a trecut prin celula de titrare, intensitatea lui inițială $I_0$ și turbiditatea $\tau$ există relația [50]

$$\tau = \left(\frac{1}{L}\right) \ln \left(\frac{I}{I_0}\right), \tag{1.51}$$

în care $L$ este lungimea drumului parcurs de lumină în interiorul celulei.

Similar $\tau$ poate fi determinat prin măsurarea intensității $i_\theta$ a luminii difuzate sub un unghi fix $\theta$. Presupunînd că am scăzut turbiditatea inițială a soluției, putem considera valabilă relația

$$\tau \sim i_\theta^* \,/\, I_0^*, \tag{1.52}$$

în care asteriscul indică corecția turbidității inițiale.

Deoarece soluția este așezată în mijlocul celulei, în calcule distanța parcursă de fluxul luminos va fi reprezentată de mărimea $L/2$.

Din relațiile (1.51) și (1.52) obținem egalitatea

$$i_\theta = i_\theta \exp\left(\frac{-L\tau}{2}\right); \quad I = I_0 \exp\left(\frac{-L\tau}{2}\right). \tag{1.53}$$

Mai frecvent, în practica experimentală se utilizează egalitatea

$$\tau \sim i_\theta \,/I, \tag{1.54}$$

care are avantajul că oferă valoarea lui $\tau$ cu ajutorul unor mărimi măsurabile direct.

c. **Detrminarea distribuției greutății moleculare.** Convertirea turbidității în funcția de distribuție a greutății moleculare este o operație dificilă, care necesită folosirea unor ipoteze simplificatoare. Pentru realizarea acestei transformări s-au propus două metode : metoda lui Morey și Tamblyn și cea a lui Claesson.

Metoda lui Morey și Tamblyn [45] se bazează pe următoarele pre supuneri :

— la punctul de saturare, concentrația precipitantului este funcție de greutatea moleculară și cantitatea de specie care precipită. Pentru determinarea polidispersiei polimerului este necesar să aflăm dependența dintre cantitatea $P$ de precipitant adăugată, concentrația $C$ a polimerului

Scanned with OKEN Scanner

în momentul precipitării și greutatea moleculară $M$ a probei cercetate. Această dependență, notată cu $F_{(M,C)}$, se determină pe baza unor experiențe preliminare și se exprimă matematic prin relația

$$P = K \log C + f_{(M)}. \tag{1.55}$$

Reprezentînd în procente cantitatea de NS adăugată, obținem „ecuația de diluție" :

$$C = C_0 \left(1 - \frac{P}{100}\right), \tag{1.56}$$

în care $C_0$ este concentrația inițială a soluției de polimer. Reprezentarea $\log C$ față de $P$ pentru o fracțiune cu greutatea moleculară cunoscută este o dreaptă a cărei pantă constituie valoarea lui $K$, iar intersecția ei cu axa lui $P$ valoarea numerică a lui $f_{(M)}$ pentru o mărime anumită a greutății moleculare. Funcția de distribuție se determină prin corelarea lui $\tau$ cu $P$ ;

— turbiditatea $\tau$ este o măsură directă a cantității de polimer precipitat ;

— prin adăugarea unei cantități mici de NS, valoarea $\Delta P$ corespunzătoare va determina o creștere a turbidității $\Delta \tau$ ca urmare a precipitării unei noi specii moleculare.

Cele trei presupuneri de mai sus se exprimă matematic prin relațiile [4].

$$Z = G_{(P)} ; \qquad \Delta Z = G'_{(P)} ; \qquad \Delta Z \equiv \Delta \tau, \tag{1.57}$$

în care $Z$ reprezintă procente de polimer precipitat.

În baza presupunerilor și a relațiilor de mai sus se determină fracțiunea în greutate $W_r$ a speciei $r$ conform relațiilor

$$W_r = \frac{\Delta Z}{1 - 10^{\Delta v/K}\left[\dfrac{1000 - v}{100 - v - \Delta v}\right]} \tag{1.58}$$

sau

$$W_r \left(1 - \frac{P}{100}\right) = \frac{1}{C_0} 10^{[P - f_{(M_r)}]/K}. \tag{1.59}$$

Membrul drept al relației (1.58) este definit, deoarece se poate fixa un interval constant $\Delta P$, iar valorile corespunzătoare ale lui $\Delta Z$ și $P$ se deduc direct din curba de precipitare a polimerului. Determinarea lui $W_r$ din (1.58) permite calcularea lui $f_{(M_r)}$ din (1.59) și apoi pe $M_r$ din (1.55).



Scanned with OKEN Scanner

în momentul precipitării și greutatea moleculară $M$ a probei cercetate. Această dependență, notată cu $F_{(M,C)}$, se determină pe baza unor experiențe preliminare și se exprimă matematic prin relația

$$P = K \log C + f_{(M)}. \tag{1.55}$$

Reprezentînd în procente cantitatea de NS adăugată, obținem „ecuația de diluție" :

$$C = C_0 \left(1 - \frac{P}{100}\right), \tag{1.56}$$

în care $C_0$ este concentrația inițială a soluției de polimer. Reprezentarea $\log C$ față de $P$ pentru o fracțiune cu greutatea moleculară cunoscută este o dreaptă a cărei pantă constituie valoarea lui $K$, iar intersecția ei cu axa lui $P$ valoarea numerică a lui $f_{(M)}$ pentru o mărime anumită a greutății moleculare. Funcția de distribuție se determină prin corelarea lui $\tau$ cu $P$ ;

— turbiditatea $\tau$ este o măsură directă a cantității de polimer precipitat ;

— prin adăugarea unei cantități mici de NS, valoarea $\Delta P$ corespunzătoare va determina o creștere a turbidității $\Delta \tau$ ca urmare a precipitării unei noi specii moleculare.

Cele trei presupuneri de mai sus se exprimă matematic prin relațiile [4].

$$Z = G_{(P)} ; \qquad \Delta Z = G'_{(P)} ; \qquad \Delta Z \equiv \Delta \tau, \tag{1.57}$$

în care $Z$ reprezintă procente de polimer precipitat.

În baza presupunerilor și a relațiilor de mai sus se determină fracțiunea în greutate $W_r$ a speciei $r$ conform relațiilor

$$W_r = \frac{\Delta Z}{1 - 10^{\Delta v/K}\left[\dfrac{1000 - v}{100 - v - \Delta v}\right]} \tag{1.58}$$

sau

$$W_r \left(1 - \frac{P}{100}\right) = \frac{1}{C_0} 10^{[P - f_{(M_r)}]/K}. \tag{1.59}$$

Membrul drept al relației (1.58) este definit, deoarece se poate fixa un interval constant $\Delta P$, iar valorile corespunzătoare ale lui $\Delta Z$ și $P$ se deduc direct din curba de precipitare a polimerului. Determinarea lui $W_r$ din (1.58) permite calcularea lui $f_{(M_r)}$ din (1.59) și apoi pe $M_r$ din (1.55).



Scanned with OKEN Scanner

Cunoașterea acestor mărimi permite, pe de o parte, determinarea curbei de distribuție prin reprezentarea lui $\Sigma W_r$ față de $M_r$, iar pe de altă parte aflarea mediei numerice și gravimetrice a greutății moleculare din ecuațiile

$$\overline{M}_n = M_0 \sum_{r=1}^{n} W_r / \sum_{r=1}^{n} (W_r/_r) \tag{1.60}$$

și

$$\overline{M}_w = M_0 \sum_{r=1}^{n} r\, W_r / \sum_{r=1}^{n} W_r, \tag{1.61}$$

în care $M_0$ este greutatea moleculară a unității monomere.

Metoda lui Claesson [62] se bazează pe o funcție normalizată de distribuție a frecvenței $F_{w(M)}$, calculată din $A_{(\alpha)}$ (cantitatea de polimer precipitată/ml de soluție), care, la rîndul ei, este determinată de turbiditatea soluției. Metoda propusă necesită cunoașterea inițială a funcției $l_{(M,\alpha)}$ (solubilitatea macromoleculelor cu greutatea moleculară $M$), care se realizează printr-o etalonare similară cu aceea folosită de Morey și Tamblyn. Dacă concentrația inițială a soluției este $C_0$ g/ml, atunci cantitatea de macromolecule cu greutatea moleculară cuprinsă în domeniul $M$ pînă la $M + \mathrm{d}M$ va fi $C_0 F_{w(M)}\, \mathrm{d}M$. În soluția originală, solubilitatea fiecărei specii este mai mare decît atunci cînd se adaugă precipitantul. Variația solubilității speciei $M$ va fi dată de funcția $l_{(\alpha)}$. Adăugarea de $\alpha$ ml NS. produce scăderea funcției de solubilitate, care se exprimă prin mișcarea de la dreapta spre stînga a curbei care reprezintă pe $l_{(\alpha)}$ în figura 1.6.

Metoda cere să se calculeze $F_{w(M)}$ din $A_{(\alpha)}$, fapt care necesită cunoașterea prealabilă a lui $l_{(M,\alpha)}$.

Titrarea turbidimetrică prin scăderea temperaturii [55] — [57] prezintă avantajul unei reproductibilități mai bune a rezultatelor obținute atît datorită stabilirii echilibrului dintre soluție și suspensie, cît și înlăturării dependenței dintre turbiditate și viteza de agitare. De asemenea se reduce, însă nu se elimină, variația indicelui de refracție a sistemului în timpul procesului de fracționare. Determinarea se efectuează într-o celulă turbidimetrică, care permite realizarea unui experiment în două ore. Procedeul constă din răcirea înceată a unui sistem ternar P — S — NS, care produce ieșirea din soluție a speciilor moleculare în ordinea descrescătoare a greutății moleculare. Turbiditatea este reprezentată față de scăderea temperaturii, obținîndu-se o diagramă cumulativă. Selectînd din această diagramă un

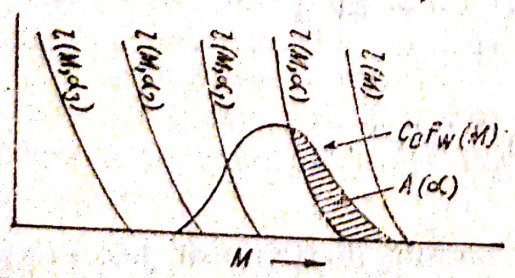



Fig. 1.6. — Curba de frecvență a greutății moleculare $c_0 F_{w(M)}$ și curba de frecvență a solubilității ($\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1 > \alpha$)[62]

parametru $S$ care corespunde cu porțiunea liniară a curbei, autorii stabilesc o relație între coeficientul $\beta$ din distribuția lui Wesslau [63] și mărimea $S$. Prin intermediul acestei ultime relații se poate trasa o curbă de calibrare care ulterior se transformă în funcția de distribuție a greutății moleculare. Compararea rezultatelor acestui procedeu cu acelea ale cromatografiei pe gel permeabil relevă o eficiență ridicată.

### 1.3.2. TITRAREA PUNCTULUI DE PRECIPITARE

Procedeul elaborat de Elias nu reprezintă propriu-zis un mijloc de fracționare a polimerilor. Determinarea exactă la diverse concentrații a scăderii transmisiei fasciculului luminos printr-o soluție polimeră în momentul apariției primei tulbureli oferă posibilitatea de apreciere a dependenței dintre solubilitate și unele caracteristici ale probei cercetate.

Practic se titrează apariția turbidității pe un domeniu larg de concentrație și apoi se procedează la o extrapolare corespunzătoare unui conținut de 100% polimer. Intersecția cu ordonata reprezintă log $\varphi_{crit.}$, care reprezintă din punct de vedere fizic momentul apariției primei opalescențe într-un lichid ce conține 100% polimer. S-a constatat că log $\varphi_{crit.}$ depinde liniar de caracteristicile chimice și structurale ale probei cercetate. În laboratorul nostru [64] am corelat valorile obținute pentru log $\varphi_{crit.}$ cu rezultatele fracționării copolimerilor ternari de acrilonitril-acetat de vinil și $\alpha$-metilstiren. Rezultatele (fig. 1.7 și 1.8) arată că procedeul lui Elias constituie un mijloc de apreciere a influenței compoziției chimice asupra fracționării compușilor macromoleculari.

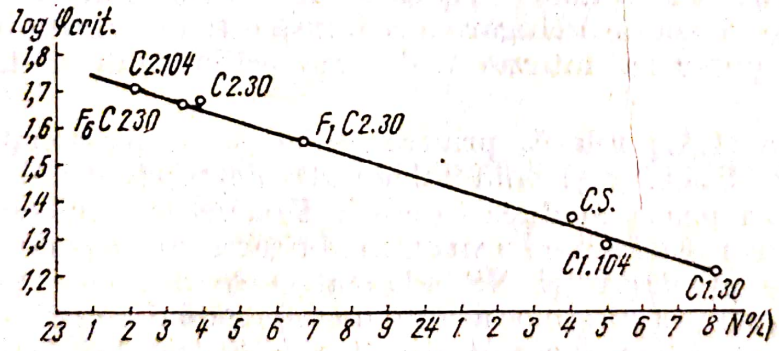



Fig. 1.7. — Dependența log $\varphi_{crit.}$ de compoziția copolimerilor ternari de acrilonitril-acetat de vinil-$\alpha$ metilstiren [64]. Punctele de pe curbă reprezintă copolimeri cu diferite compoziții.

Exactitatea datelor obținute prin metoda titrării turbidimetrice este influențată de caracteristicile suspensiei formate în sensul că aglomerarea sau coagularea ei determină imposibilitatea obținerii unor concluzii

valabile. Acest fenomen [58] — [60] a determinat aplicarea unei corecții care presupune că numărul de agregate formate este proporțional cu masa precipitantului. Ipoteza este valabilă cu condiția ca soluția să nu aibă o

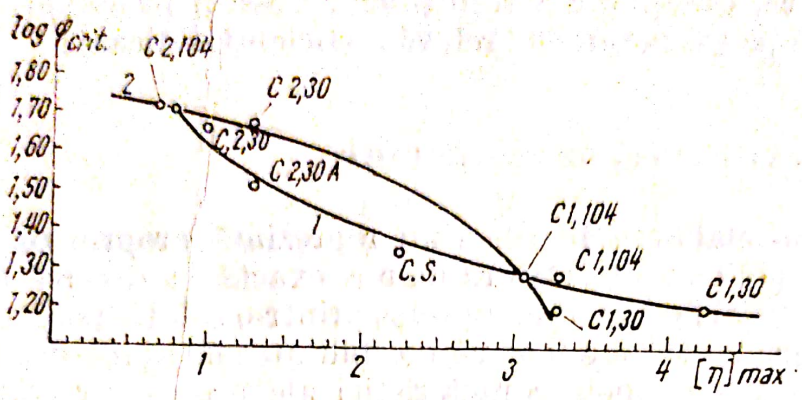



Fig. 1.8. — Dependența log $\varphi_{crit.}$ de poziția maximului principal din curbele diferențiale de fracționare obținute prin metoda precipitării succesive și pe coloană cu gradient de solvent [64]. Curba *1* se referă la rezultatele obținute prin precipitarea succesivă, iar curba *2* reprezintă rezultatele obținute prin fracționare pe coloană.

concentrație mai mare de 0,002%. Coagularea suspensiei este favorizată de agitarea prea puternică a sistemului, motiv pentru care este recomandabil să se folosească un emulgator.

Metoda titrării turbidimetrice presupune stabilirea în cursul determinării a echilibrului termodinamic dintre suspensia formată și soluție. Rabel [66] constată în acest sens că atingerea stării de echilibru nu este influențată de viteza de adăugare a NS, însă este favorizată de solvenții θ. Precipitanții puternici întîrzie realizarea echilibrului dintre cele două faze.

Relațiile (1.57) relevă, printre altele, și proporționalitatea dintre creșterea turbidității $\tau$ și volumul de NS adăugat. Admiterea tacită a acestei legături poate conduce la erori, deoarece efectul de contracție a particulelor suspensiei are ca urmare modificarea proporționalității dintre cantitatea de precipitat și NS adăugat. Cele afirmate pînă acum ne obligă să acordăm rezultatelor acestei metode numai un sens calitativ [67], [68], în timp ce aprecierea cantitativă a distribuției polimerilor prin titrarea turbidimetrică duce la rezultate eronate. Cu scopul de a majora exactitatea metodei, se recomandă folosirea solvenților θ și NS slabi. Stabilizarea suspensiei se realizează cu ajutorul unui emulgator.

Cu toate îmbunătățirile aduse atît interpretării teoretice [58], cît și aparaturii folosite [65], titrarea turbidimetrică trebuie aplicată cu mult discernămînt, iar rezultatele ei pot constitui un sprijin experimental numai atunci cînd reprezintă urmarea unui număr mare de încercări.

## 1.4. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN METODA SUMATIVĂ

Metoda propusă de Spencer [69] pentru fracționarea polimerilor este avantajoasă atunci cînd dorim să eliminăm procesele de degradare provocate de contactul îndelungat între polimer și sistemul S — NS. Pentru aceasta, Coppik [70] a aplicat metoda la celuloză și la derivații ei. Mai tîrziu Billmeyer [71] și Broda [72], [73] au completat din punct de vedere teoretic interpretarea și reprezentarea datelor obținute prin această metodă.

Experimental, polimerul solvit se împarte într-un număr egal de porțiuni, peste care, separat, se adaugă amestecul de S — NS cu putere crescătoare de precipitare. Notînd cu $W_{(s)}$ și $m_{(s)}$ cantitatea de polimer precipitată și, respectiv, media gravimetrică a greutății ei moleculare, avem la dispoziție datele necesare pentru construirea curbelor de fracționare, $s$ fiind un parametru care caracterizează condițiile de lucru.

Metoda sumativă prezintă avantajul că separarea fazelor depinde în special de natura polimerului și nu de raportul polimer/S — NS, fapt care contribuie la asigurarea unei sporite reproductibilități a rezultatelor.

Presupunerea făcută de Spencer în interpretarea teoretică a metodei este că polimerul cu greutatea moleculară $M > x_{(s)}$ se va afla în precipitat, iar acela cu $M < x_{(s)}$ rămîne în soluție. În urma acestei ipoteze, autorul stabilește următoarele relații :

$$W_{(s)} = \int_{x(s)}^{\infty} f_{(x)}\, \mathrm{d}x,$$

$$M_{(s)} = W_{(s)}\, m_{(s)} = \int x f_{(x)}\, \mathrm{d}x, \tag{1.62}$$

$$\mathrm{d}M/\mathrm{d}W = x_{(s)},$$

în care $f_{(x)}$ este funcția de distribuție a polimerului nefracționat, iar $W_{(s)}$ cantitatea de polimer aflată într-o fracțiune.

Curba obținută prin reprezentarea lui $M_{(s)}$ față de $W_{(s)}$ se diferențiază pentru a obține valorile lui $x_{(s)}$. Reprezentarea lui $1 - W_{(s)}$ față de $x_{(s)}$ constituie curba integrală de distribuție.

Okamoto [35], [36] consideră presupunerea lui Spencer nejustificată, deoarece, conform teoriei lui Flory [13], $W_{(s)}$ și $M_{(s)}$ sînt date de relațiile

$$W_{(s)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + R_{(s)}\, e^{\sigma(s)x}}\, \mathrm{d}x, \tag{1.63}$$

$$M_{(s)} = W_{(s)}\, m_{(s)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + R_{(s)}\, \mathrm{e}^{\sigma(s)x}}\, x^{\alpha} f_{(x)}\, \mathrm{d}x \tag{1.64}$$

Cînd $\alpha = 1$, $m_{(s)} = M_w$. Dacă reprezentarea curbei de distribuție se face față de $[\eta]$, $\alpha$ este exponentul din relația $[\eta] = KM^{\alpha}$.

Pe baza relațiilor (1.63) și (1.64), autorul citat determină condițiile optime de realizare a fracționării polimerilor prin această metodă.

Concomitent cu Okamoto, Broda [72] — [74] analizează metoda sumativă din punct de vedere teoretic, ajungînd la rezultate interesante. Bazîndu-se pe o funcție de selectivitate $\Pi_{(x)}$ dată de relația

$$\Pi_{(x)} = \frac{f_{1\,(x)}}{f_{0\,(x)}}, \tag{1.65}$$

în care $f_{1(x)}$ este funcția de distribuție a polimerului precipitat, iar $f_{0(x)}$ a celui nefracționat, autorul deduce valoarea acestei funcții pentru gel (1) și pentru faza diluată (2). Notînd cu $\Pi_{1,\beta(x)}$ și $\Pi_{2,\beta(x)}$ funcția de selectivitate a precipitatului și respectiv, cea a soluției, devin valabile următoarele relații :

$$\Pi_{1,\beta(x)} = \frac{e^{\sigma_\beta x}}{1 - \beta + \beta R_\beta e^{\sigma_\beta x}}, \tag{1.66}$$

$$\Pi_{2,\beta(x)} = \frac{1}{1 - \beta + \beta R_\beta e^{\sigma_\beta x}} \tag{1.67}$$

în care $\beta$ este cantitatea de polimer separat în fracțiune, iar $\sigma_\beta$ și $R_\beta$ parametri ale căror sensuri și valoare sînt date de relațiile

$$\sigma_\beta = \left(1 - \frac{2}{v_1 + v_2}\right) \ln \frac{1 - v_1}{1 - v_2} - 2 \frac{(\bar{x}_1 - 1)\frac{v_1}{\bar{x}_1} - (\bar{x}_2 - 1)\frac{v_2}{\bar{x}_1}}{v_1 + v_2} \tag{1.68}$$

$$R_\beta = \frac{v_2}{v_1},$$

în care $v_1$ și $v_2$ sînt fracțiile de volum corespunzătoare polimerului în cele două faze, iar $\bar{x}_1$ și $\bar{x}_2$ gradele de polimerizare medii numerice ale polimerului aflat în faza concentrată și, respectiv, în cea diluată.

Evaluarea funcției reale de distribuție se obține prin rezolvarea ecuației (1.69) pentru diferite valori ale lui $\beta$ :

$$\bar{x}_\beta^{\alpha} = \sum_{x_i=1}^{\infty} \left\{ f_{0(x_i)}\, x_i^{\alpha} \frac{R_\beta e^{\sigma_\beta x_i}}{1 - \beta + \beta R_\beta e^{\sigma_\beta x_i}} \right. \tag{1.69}$$

Scanned with OKEN Scanner

În relația (1.69) $\bar{x}_\beta$ reprezintă gradul mediu de polimerizare a unei fracțiuni care conține cantitatea $\beta$ de polimer. Interpretarea și reprezentarea datelor obținute prin metoda sumativă sînt, datorită ipotezelor de calcul, discutabile. În acest sens remarcăm constatările lui Sayre [75] și metoda de integrare a lui Golub [76].

Comparînd metoda sumativă cu precipitarea fracționată și dizolvarea succesivă, s-a ajuns la concluzia că prima prezintă o eficiență mai mare. Rezultatele ultimelor două sînt comparabile cu acelea furnizate de metoda sumativă numai în cazul separării unui număr mare de fracțiuni.

## 1.5. FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN DIZOLVARE SUCCESIVĂ

Comportarea la dizolvare a substanțelor jos moleculare față de un lichid dat poate fi caracterizată simplu prin termenul de „solubil" sau „insolubil" fără să fie nevoie să oferim conceptului un sens cantitativ. Introducerea compusului chimic considerat în solvent produce, în funcție de structura lui, eliberarea unui număr de molecule din edificiul solid și amestecarea lor în masa lichidului. Considerînd volumul solventului constant, concentrația soluției la saturare nu depinde de cantitatea de corp solid introdusă.

Pentru compușii macromoleculari, constatările anterioare se cer modificate. Încă la sfîrșitul celui de-al doilea deceniu al secolului nostru [77] — [81] s-a stabilit, pe baza datelor de solubilitate ale celulozei, regula „fazei solide", care arată că în cazul soluțiilor saturate ale compușilor macromoleculari numărul lanțurilor solvite depinde de cantitatea de substanță solidă rămasă nedizolvată. Acest fapt nu poate fi explicat decît dacă presupunem existența unei neomogenități în compusul considerat. În acest caz, pentru a deveni saturată, o soluție macromoleculară trebuie să realizeze această stare pentru fiecare specie moleculară în parte. Cunoscînd legătura dintre solubilitate și lungimea lanțului macromolecular, este evident că o soluție devine mai repede saturată pentru o specie moleculară $x$ comparativ cu specia $y$ dacă $x < y$. În aceste condiții, concentrația soluției în specia $y$ va depinde de cantitatea de polimer rămasă nedizolvată.

Ca metodă de cercetare a polimerilor, dizolvarea fracționată (succesivă) a fost utilizată pentru determinarea atît a neuniformității compoziției chimice, cît și a distribuției greutății moleculare.

Experimental, în vederea determinării distribuției greutății moleculare, metoda se poate realiza prin patru procedee de extracție: directă, din coacervat, din film și pe coloană.

Scanned with OKEN Scanner

### 1.5.1. EXTRACȚIA DIRECTĂ

În introducere am arătat că fracționarea prin extracție directă a constituit prima metodă de separare a polimerilor după greutatea moleculară. În timpul celui de-al treilea deceniu al secolului nostru, procedeul s-a generalizat, devenind un mijloc curent de cercetare a polidispersiei compușilor macromoleculari [1]. De multe ori, atunci cînd produsul analizat era un polimer chimic neomogen, fracțiunile separate se deosebeau atît prin greutatea moleculară, cît și prin structura sau compoziția lor chimică. Din această cauză nu putem fi siguri, referindu-ne la lucrările mai vechi, dacă nesemnalarea influenței compoziției chimice asupra separării constituie consecința unei cercetări sau doar a neglijării acestei probleme. Drept urmare, noi ne vom ocupa de acest procedeu în capitolul 6, unde vom expune în amănunt interferența neomogenităților existente în compușii macromoleculari asupra rezultatelor fracționării.

Cu toate că, dacă urmărim fracționarea după greutate moleculară, precipitarea succesivă este metoda mai indicată, literatura de specialitate oferă păreri diferite asupra eficienței celor două metode. Preferința pe care o manifestă cercetătorii pentru extracția directă [82] — [85] sau precipitarea fracționată este motivată mai mult de cauze subiective și întîmplătoare decît de considerente științifice. Totuși sensibilitatea accentuată a extracției directe față de neomogenitatea chimică și structurală a polimerilor determină ca utilizarea ei să fie mai puțin indicată pentru studiul distribuției greutății moleculare. Totodată domeniul de valabilitate a acestei metode este limitat și de alte cauze, care se manifestă în timpul procesului de separare. Ca și la fracționarea prin precipitare, pentru stabilirea echilibrului dintre faze este nevoie de un timp îndelungat (circa 24 de ore), fapt care mărește mult durata unui experiment. Tot ca aspect negativ al acestei metode vom aminti formarea în timpul extracției a unui gel imobil, care îngreuiază agitarea și micșorează suprafața de contact dintre polimer și solvent. Totuși această metodă atrage încă atenția cercetătorilor, pe de o parte pentru sensibilitatea mai mare în domeniul greutăților moleculare mici, iar pe de altă parte datorită timpului relativ mai scurt necesar pentru prelucrarea fracțiunilor. O dovadă în acest sens o constituie instalația-pilot [86] realizată cu scopul fracționării semiautomate a polistirenului.

Îmbunătățirile privind tehnica experimentală nu lărgesc domeniul de aplicare a metodei, care, în cazul polimerilor cu structuri supramoleculare, devine ineficientă [87].

### 1.5.2. EXTRACȚIA DIN COACERVAT

Noțiunea de coacervat, proprie coloizilor [88], în chimia macromoleculară are sensul unei faze bogate în solvit, separată în urma adăugării de NS peste o soluție de polimer. Bamford și Tompa [89], care au stabilit

bazele teoretice ale procesului de coacervare, consideră fenomenul ca un caz-limită al separării fazelor și îl interpretează printr-un mecanism molecular. Mai tîrziu Turska [90] aplică și completează teoria procesului pentru poliamide. Formarea și apoi extracția coacervatului cu amestecuri de S — NS cu compoziție variabilă reprezintă principalele etape ale acestui procedeu de fracționare. Avantajul extracției din coacervat rezidă în stabilirea mai rapidă a echilibrului dintre faze.

În fracționarea după greutatea moleculară, procedeul a fost folosit mai puțin [91] — [99], cu toate că cei care l-au aplicat remarcă reproductibilitatea rezultatelor și caracterul real al curbelor de fracționare obținute.

Faptul că procedeul nu s-a generalizat este cauzat de caracterul greoi al tehnicii experimentale, care nu este recompensat de o majorare corespunzătoare a calității rezultatelor.

### 1.5.3. EXTRACȚIA DIN FILM

Modificările aduse metodelor de fracționare prin dizolvare urmăresc în general facilitarea stabilirii echilibrului dintre cele două faze. În acest sens, procedeul imaginat de Fuchs [100] — [102] constituie un progres, însă nu o rezolvare a problemei. Analiza rezultatelor obținute semnalează dependența de timp (fig. 1.9) și de greutatea moleculară a probei (fig. 1.10) a stabilirii echilibrului dintre faze și pericolul desprinderii filmului polimer de pe suport [103].

Procedeul este recomandabil pentru polimerii cu greutate moleculară

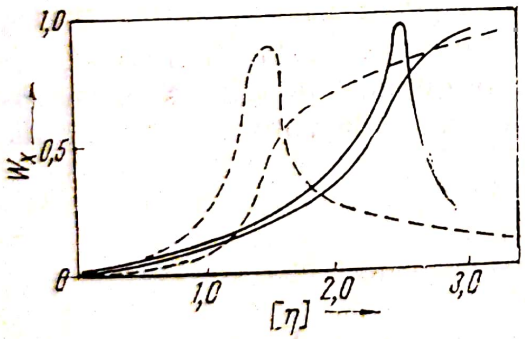



Fig. 1.9. — Efectul timpului de extracție asupra eficienței metodei. —— Timp de extracție 60 minute; — — — timp de extracție 30 minute [102].

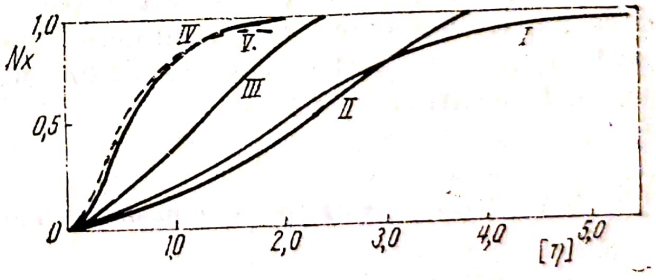



Fig. 1.10. — Fracționarea polistirenului prin metoda lui Fuchs [102]. Polistiren *A* (greutate moleculară mare): curba *I* — precipitare; curba *II* — extracție din film; curba *III* — extracție din film realizată în alt laborator. Polistiren *B* (greutate moleculară mică): curba *IV* — precipitare; curba *V* — extracție din film.

mică și mijlocie pentru care calitatea rezultatelor obținute este satisfăcătoare.

### 1.5.4. EXTRACȚIA PE COLOANĂ

Evoluția metodelor de fracționare a compușilor macromoleculari relevă tendința de a micșora durata experimentului. Transformarea

fracționării într-un mijloc simplu și rapid de analiză constituie dezideratul, în prezent parțial îndeplinit, al celor care activează în acest domeniu. Apariția coloanei ca mijloc de separare a speciilor moleculare conținute de un polimer a constituit un progres, micșorînd de la săptămîni la zile durata unei fracționări.

Caracterul dinamic al acestui procedeu nu permite decît stabilirea unui cvasiechilibru între faza mobilă (lichidul) și cea staționară (filmul de polimer, fixat pe suport). Absența echilibrului termodinamic dintre faze solicită folosirea unor noi condiții experimentale care să faciliteze transportul speciilor moleculare din stratul depus pe suport în amestecul eluant. Caracterul dinamic al procedeului trebuie astfel dirijat, încît porțiunile din faza mobilă, culese la ieșirea din coloană, să constituie fracțiuni aproximativ omogene din punctul de vedere al greutății lor moleculare.

Scopul acestui paragraf este analiza condițiilor experimentale ale fracționării pe coloană, determinarea ponderii tehnicii de lucru în separarea speciilor și corelarea acestor factori cu structura polimerului cercetat.

Fracționarea pe coloană nu reprezintă o metodă specifică chimiei macromoleculare, ci doar o extindere cu multe modificări a tehnicii curent folosite în cromatografie.

În practică, metoda se realizează prin trei procedee experimentale :

— eluția cu un amestec de S — NS a cărui compoziție se schimbă treptat sau continuu (eluție cu gradient de solvent) ;

— eluție în care se păstrează constantă compoziția eluantului, însă se modifică temperatura coloanei (eluție cu gradient de temperatură) ;

— prin precipitare cromatografică (metoda Baker-Williams), în care separarea comportă fenomene mai complexe, de natură cromatografică, pe care, datorită deosebirilor de principiu, le vom discuta într-un capitol separat.

#### 1.5.4.1. Fracționarea compușilor macromoleculari prin eluție cu gradient de solvent

Majorarea complexității metodei de fracționare datorită parametrilor experimentali nou introduși o dată cu folosirea coloanei impune justificarea utilizării lor și definirea rolului pe care-l au în mecanismul de separare.

Migrarea speciilor moleculare din faza fixată pe suport în faza mobilă se face prin difuzie și este dirijată de compoziția eluantului și de greutatea lor moleculară. Odată conținută în faza lichidă, specia moleculară separată este antrenată prin curgere spre baza coloanei, unde, la ieșire, va constitui o fracțiune. Cu alte cuvinte, prin această metodă fracționarea are loc într-un singur stadiu. Acest mecanism este parțial admis, deoarece este foarte probabil ca eluantul, considerat la un anumit nivel al coloanei, să fie îmbogățit cu NS fie din straturile anterioare, fie din faza fixată pe suport [103]. Acest proces ar putea determina precipitări succesive ale

Scanned with OKEN Scanner

speciei considerate de-a lungul coloanei, ceea ce transformă natura unistadială a procesului de fracționare. Problema nu este încă clarificată și pentru aceasta vom considera deocamdată fracționarea prin această metodă ca un proces într-un singur stadiu.

Factorii experimentali care determină calitatea rezultatelor fracționării prin eluție pe coloană cu gradient de solvent sînt :

— umplutura coloanei și pregătirea probei,
— gradientul de solvent.
— caracteristicile structurale ale probei.

a. **Umplutura coloanei și pregătirea probei.** Pentru fixarea în coloană a fazei concentrate se folosește un suport (bile de sticlă, nisip, pulbere metalică etc)., a cărui natură este determinată mai mult de inventivitatea cercetătorilor decît de necesitatea experimentală. Totuși, Pepper și Rutherford [104] motivează folosirea ca suport a pulberei de cupru prin nevoia de a înlătura gradientul lateral de temperatură.

Factorul determinant în alegerea suportului este, atunci cînd o dorim, eliminarea proceselor de adsorbție a polimerului de către materialul folosit ca umplutură a coloanei. Participarea suportului în procesul de separare a speciilor este încă incertă și, în majoritatea cazurilor, tacit, suportul se consideră inert. Lucrările de specialitate au semnalat reținerea ireversibilă în coloană a polimerului, observație [105], [106] care stă la baza separării compușilor macromoleculari după compoziție [107] — [110] sau structură [111], [112].

Inițial, în fracționarea pe coloană a polimerilor, depunerea pe suport a probei era considerată ca o etapă fără importanță a procesului de separare. În consecință se proceda cît mai simplu cu putință, fixarea polimerului pe suport realizîndu-se prin introducerea unei părți din umplutura coloanei (50 $m^2$ de suprafață suport/g de polimer) în soluția probei, după care, sub forma unei paste, se usca pentru îndepărtarea solventului. Acest mod de depunere, denumit „neselectiv", determină formarea unei pelicule (film) de polimer în jurul fiecărei particule de suport. În funcție de concentrația soluției, această depunere se face pe sau între particulele de umplutură. După uscare și mojarare, amestecul suport + polimer este introdus în partea superioară a coloanei, peste suportul care nu conține polimer.

Francis și colab. [113] au sesizat importanța acestei etape în procesul de fracționare. Fracționînd polietilena, autorii citați au realizat depunerea „selectivă" a polimerului prin răcirea treptată a sistemului de la 127° C la temperatura camerei. Analiza teoretică a procesului și compararea rezultatelor fracționării realizate în condițiile depunerii selective sau neselective a polimerului [111] a condus la concluzii interesante, pe care le vom expune mai jos. Depunerea selectivă reprezintă „prefracționarea" polimerului înaintea eluției propriu-zise. Scăderea treptată a temperaturii determină precipitarea pe particula de suport a speciilor moleculare în ordinea descrescătoare a lungimii lanțului. Structura ordonată, descre-

scătoare în greutatea moleculară de la interior spre exterior, a filmului polimer (fig. 1.11) expune față de eluant speciile moleculare în sensul separării fracțiunilor. Urmarea firească a acestui procedeu experimental este că facilitează stabilirea echilibrului termodinamic în condițiile dinamice proprii metodei eluției pe coloană. Difuzia, care în cazul depunerii neselective era singurul proces care determina trecerea macromoleculelor dintr-o fază în alta, este susținută în cazul depunerii selective de așezarea ordonată a speciilor asemănătoare succesiunii în care acestea trebuie să se separe.

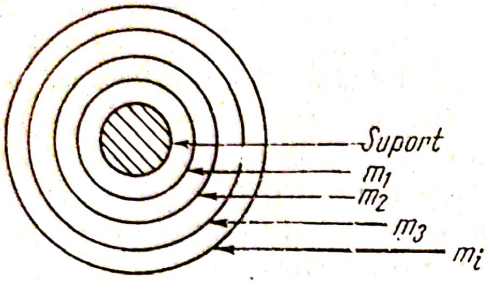



Fig. 1.11. — Reprezentarea schematică a polimerului depus selectiv. $m_1$, $m_2$, ..., $m_i$ reprezintă greutățile moleculare ale fracțiunilor în ordine descrescătoare [111].

Într-un articol cu caracter monografic, Schneider [112] caracterizează depunerea selectivă ca „treapta-cheie în fracționare".

Realizarea practică a procedeului de depunere selectivă necesită o bogată experiență și o mare abilitate în alegerea sistemului S — NS. Ținînd seama de caracterele structurale ale probei cercetate [114], majoritatea autorilor recomandă dizolvarea polimerului fie în solvenți slabi, fie în amestecuri de S — NS.

b. **Gradientul de solvent.** După fixarea polimerului pe suport și introducerea lui în coloană urmează fracționarea propriu-zisă prin eluția probei. Această etapă a procesului se poate realiza în trepte sau continuu.

Dizolvarea polimerului fixat pe suport cu ajutorul unui fluid (eluantul) și eliminarea lui din coloană constituie treapta eluției în procesul de fracționare. Amestecul lichid omogen care părăsește coloana reprezintă un sistem ternar P — S — NS. Variația conținutului de polimer din lichidul care părăsește coloana este determinată de compoziția eluantului și de caracteristicile probei. Modificarea treptată sau continuă a compoziției eluantului definește caracterul discontinuu sau continuu al eluției.

*Eluția în trepte* reprezintă un procedeu prin care coloana, menținută la temperatură constantă, este extrasă cu amestecuri de S — NS în care se majorează treptat conținutul de solvent. Acest procedeu transformă caracterul dinamic al fracționării, separarea speciilor petrecîndu-se staționar în diferitele etape ale eluției. Drept urmare, fracționarea pe coloană prin eluție în trepte are loc printr-un mecanism similar cu extracția directă, aceste metode deosebindu-se mai mult prin tehnica experimentală și prin durata realizării unei încercări. De asemenea, în prezent este unanim recunoscut că rezultatele obținute prin procedeele care folosesc coloana sînt calitativ superioare acelora oferite de extracția directă.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă fixarea polimerului pe suport se face neselectiv, timpul de extracție este parametrul principal care dirijează separarea speciilor. În acest caz, pentru realizarea fracționării este necesar ca speciile jos moleculare, răspîndite uniform în întreg stratul de polimer, să difuzeze prin rețeaua formată de lanțurile mai lungi pentru a ajunge în faza diluată. În aceste

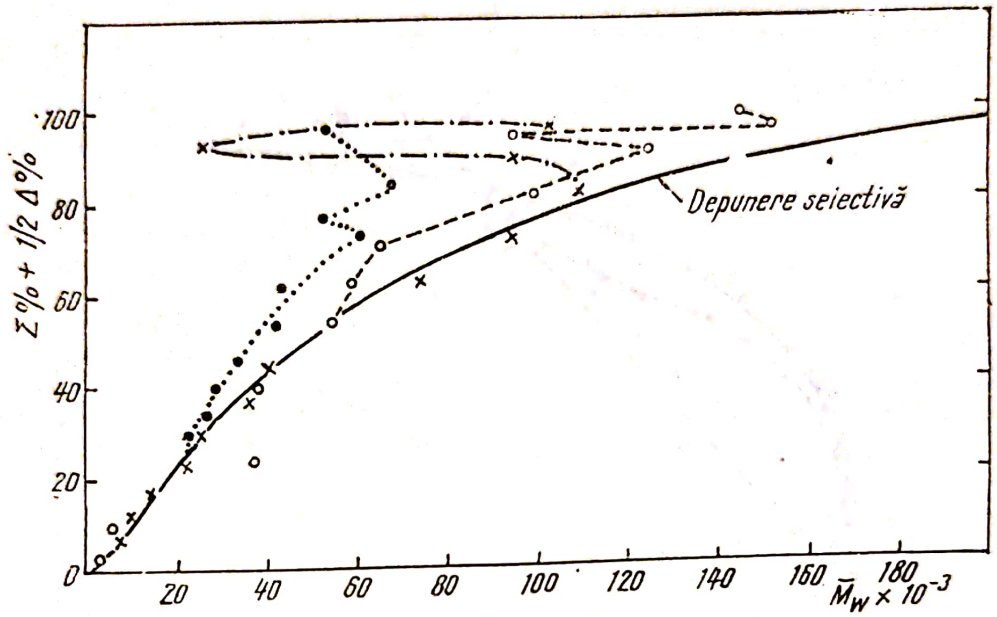



Fig. 1.12. — Influența difuziei asupra eluției fracționate a polipropilenei cu $M_W = 7.10^4$ [112].
Timp de extracție: 30 minute ...●..; 12 ore —·—○—·—; 24 ore —.—.×.—.—.

condiții, mișcarea acestor specii spre faza mobilă în ordinea greutății moleculare va fi influențată de distribuția lor în stratul fixat. Cu alte cuvinte, pentru a ajunge în faza diluată, o macromoleculă cu greutatea moleculară $M$ situată în straturile mai profunde ale filmului de polimer va trebui să pătrundă printre celelalte macromolecule a căror greutate moleculară este mai mare decît $M$. În consecință, migrarea speciilor moleculare spre faza diluată va avea un caracter de „difuzie împiedicată". Aparent, prelungirea timpului de extracție ar constitui un mijloc care să permită tuturor speciilor moleculare solubile într-un amestec de S — NS cu compoziția dată să ajungă în faza lichidă. Shyluk [115] a arătat însă că nu se poate stabili o relație strictă între timpul de extracție și eficiența fracționării. Din figura 1.12 se vede că la un timp de extracție de 30 min se fracționează numai 40% din probă. Curba integrală obținută prezintă în domeniul greutăților moleculare mari numeroase „inversiuni" în ordinea de separare a fracțiunilor (pentru comparare, prin linie plină în figura 1.12 se reprezintă curba integrală obținută în cazul depunerii selective). Majorarea timpului de extracție la 12 și 24 ore nu determină îmbunătățirea așteptată a rezultatelor, curba integrală prezentînd aceleași caractere.

Pe baza celor expuse pînă acum se poate conchide că prin acest procedeu rezultatele obținute nu vor constitui niciodată un succes deplin. Cu toate acestea, Kenyon și Salyer [111] obțin prin acest procedeu rezultate bune, folosind un timp de extracție relativ scurt (20 min). Un exemplu mai interesant prezintă Flowers și colab. [116], realizat în cazul fracționării prin

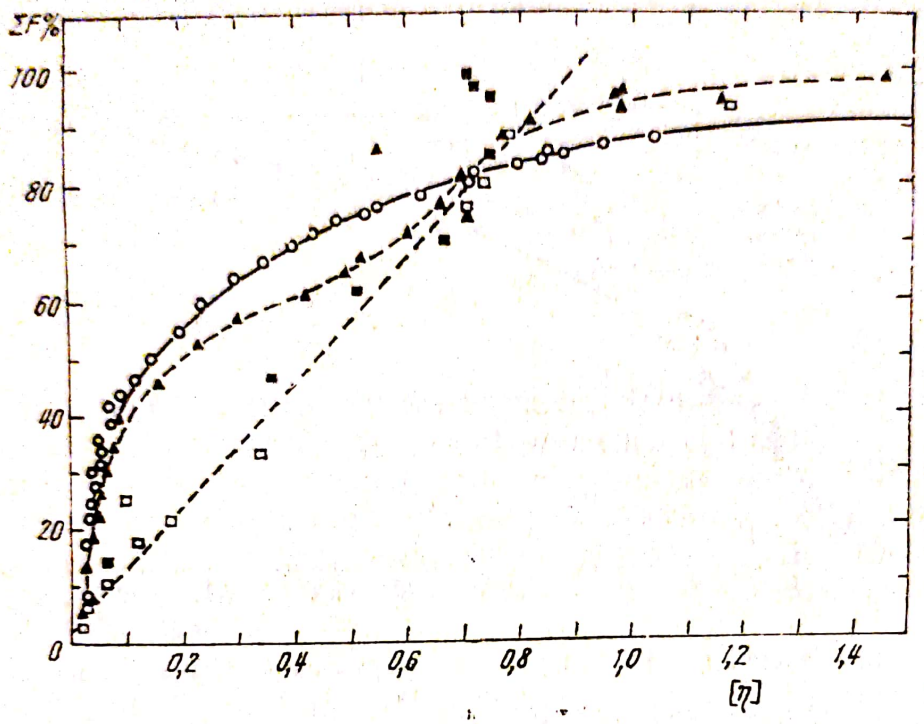



Fig. 1.13. — Compararea eluției pe coloană și în balon a copolimerului 1 - octadecen-1-dodecen [116].
10 g polimer/100 g bile în coloană —○— ; 2,5 g polimer/25 g bile în pahar —□— ; 2,5 g polimer/180 g bile în pahar —▲—.

extracție în coloană a poli-α-olefinelor depuse neselectiv. Polimerul, depus în jumătatea superioară a coloanei, a fost extras treptat cu amestecuri de S — NS care corespundeau cu porțiunile succesive ale unui gradient continuu logaritmic. Considerăm această variantă foarte interesantă, pentru că dă posibilitatea dirijării riguroase a compoziției eluantului. Datorită distribuției greutății moleculare, într-un anumit domeniu al compoziției eluantului devin solubile o mare parte din speciile moleculare conținute în proba cercetată. Pentru a obține și în acest domeniu o rezoluție satisfăcătoare este nevoie „să încetinim" variația compoziției eluantului. Figura 1.13 arată că, păstrînd condițiile experimentale neschimbate, însă efectuînd extracția în balon a polimerului depus pe același suport, calitatea rezultatelor scade simțitor.

Procedeul extracției în coloană se poate aplica și la polimerii cristalini, rezultatele obținute în acest caz fiind satisfăcătoare numai în cazul depunerii selective (fig. 1.12).

Scanned with OKEN Scanner

Modificarea continuă a compoziției amestecului de S — NS reprezintă un progres care a determinat îmbunătățirea rezultatelor fracționării. Folosirea sa în separarea speciilor moleculare pe coloană dă un caracter de continuitate procesului de fracționare și permite automatizarea întregii instalații. Procedeul de fracționare în care se folosește gradientul de sol-

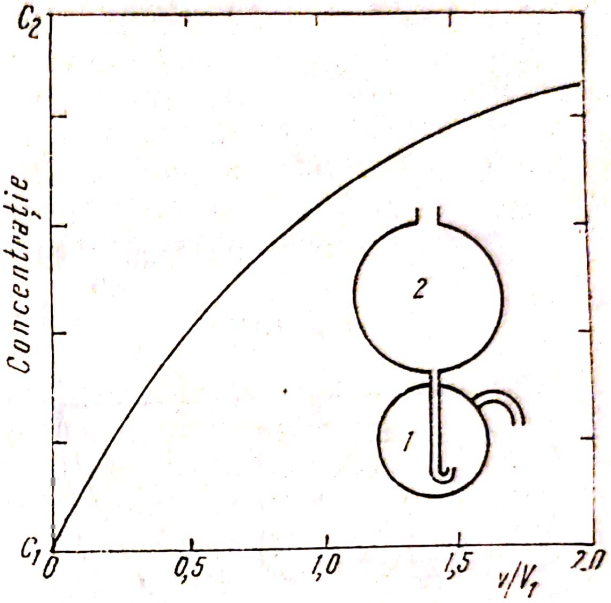



Fig. 1.14. — Instalație pentru obținerea gradientului de solvent cu ajutorul unui vas de amestecare cu volum constant. Compoziția lichidului care părăsește instalația este dată de relația [120]: $C = C_2 - (C_2 - C_1)\, e^{-v/V_1}$; $C$ — concentrația agentului eluant în lichidul care părăsește vasul de amestecare; $C_1$ — concentrația agentului eluant în vasul *1*; $C_2$ — concentrația agentului eluant în vasul *2*; $v$ — volumul de lichid consumat la un moment dat; $V_1$ — volumul vasului *1*.

vent este denumit eluție continuă sau eluție cu gradient de solvent și se realizează prin menținerea coloanei în timpul eluției polimerului la temperatură constantă. În acest scop se folosește un gradient de solvent potrivit. Dacă eluția este precedată de depunerea selectivă, calitatea rezultatelor este mult îmbunătățită, iar procedeul devine unul dintre principalele mijloace de cercetare a polidispersiei polimerilor. Important în sensul prezentei lucrări este să putem realiza un gradient de solvent care să corespundă condițiilor experimentale impuse de proba cercetată.

Aspectul schimbării compoziției sistemului S—NS este determinat de construcția instalației, de viteza de curgere și de volumul vasului de amestecare.

Necesitatea de a folosi un eluant în care modificarea compoziției să se facă continuu a fost remarcată demult în practica cromatografiei [117] — [119]. Instalația din figura 1.14 permite obținerea unui gradient, reprezentat pe aceeași diagramă, care s-a folosit la separarea cromatografică a acizilor organici și a amestecurilor complexe de nucleotide.

Literatura de specialitate recomandă diverse instalații [120] pentru realizarea gradientului de solvent. în figurile 1.15 — 1.18 sînt prezentate cîteva dintre ele unde axa concentrației începe cu compoziția vasului *1* și se termină cu aceea a vasului *2*. Abscisa reprezintă fracțiunea de volum $v$ din întregul sistem care a curs din vasul de amestecare pentru a

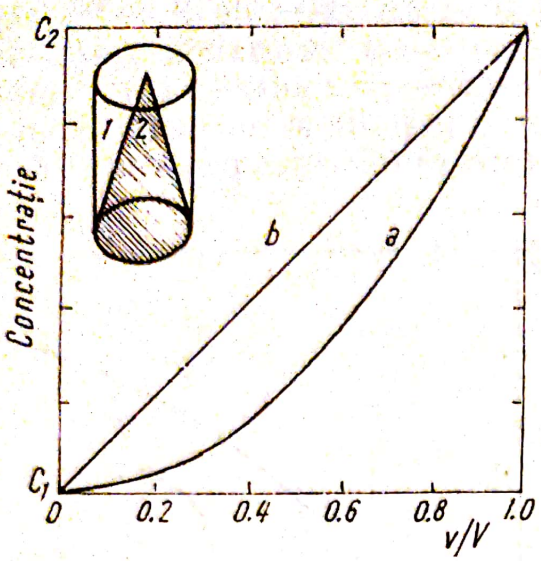



Fig. 1.15

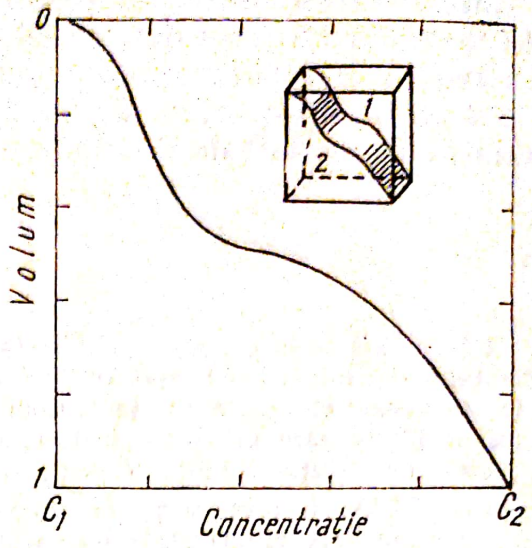



Fig. 1.16

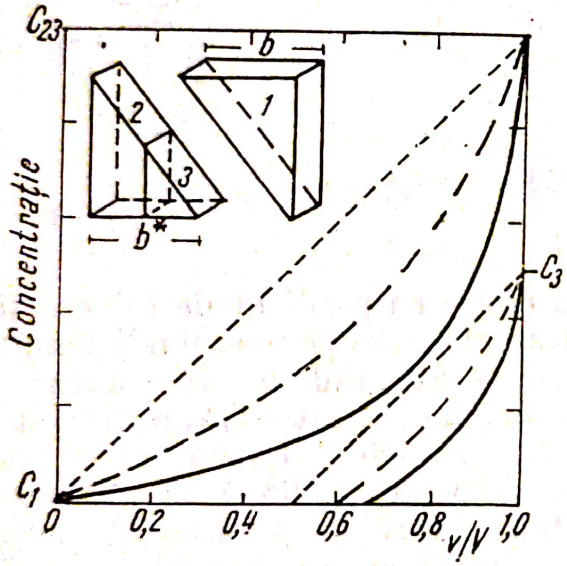



Fig. 1.17

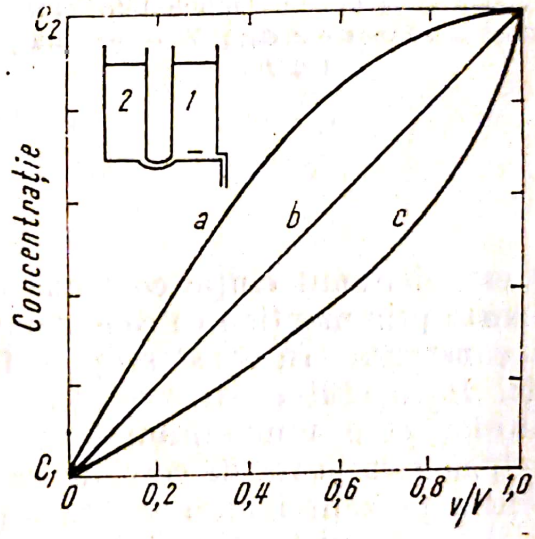



Fig. 1.18

Fig. 1.15. — Instalație pentru obținerea gradientului de solvent cu ajutorul unui vas conic introdus într-un cilindru [120].

Curba $a$ : $C = C_1 + (C_2 - C_1)\,(v/V)^2$, $r = kh$; cînd vasul interior are $r^2 = kh$ concentrația variază liniar (curba $b$): $C = C_1 + (C_2 - C_1)\,(v/V)$. Simbolurile folosite au aceleași sensuri ca în fig. 1.14 cu excepția lui $V$ care reprezintă volumul celor două vase ($1 + 2$); $h$ — înălțimea conului; $k = (C_2 - C_1)/r_1^2$.

Fig. 1.16 [120]

Fig. 1.17. — Vas de amestecare compus din vase dreptunghiulare despărțite de pereți plani. Vasele *2* și *3* conțin componentul $x$ cu concentrația $C_{2,3}$, însă vasul *3* mai conține și componentul $y$ cu concentrația $C_3$. Familia de curbe din partea stîngă se referă la componentul $x$, iar cea din dreapta la componentul $y$ [120].

— · — · — $b = b^*$; — — — $b = 2\,b^*$; ——— $b = 4\,b^*$.

Fig. 1.18. — Instalație pentru obținerea unui gradient în care variația compoziției efluentului este de forma : $C = C_2 - (C_2 - C_1)\,(1 - v)^{A_2/A_1}$.

*a*) $A_2 = 2A_1$; *b*) $A_2 = A_1$; *c*) $2\,A_2 = A_1$ [120].

efectua eluția. Excepție face figura 1.14, în care această cantitate se împarte cu volumul $V_1$ al vasului de amestecare.

Teoria nu poate prevedea forma gradientului necesară pentru fracționarea cu succes a unei probe de polimer. Reușita separării speciilor moleculare nu este asigurată de un anumit aspect al gradientului sau de o anumită intensitate a schimbării compoziției. Caracteristicile probei cercetate reprezintă factorul care decide calitatea gradientului în realizarea fracționării după greutatea moleculară. În cazul polimerilor, funcția de distribuție a greutății moleculare determină forma de gradient pe care trebuie s-o adoptăm pentru cercetarea polidispersiei prin fracționare.

Considerînd cazul general, există întotdeauna o funcție arbitrară $f_{(v)}$ care poate să reflecte dependența, dorită de noi, a compoziției efluentului față de volumul eliminat $v$. Admițînd că această funcție satisface dorințele noastre, compoziția lichidului la ieșirea din instalație va fi

$$C = C_1 + f_{(v)}. \tag{1.70}$$

Instalația care să permită realizarea diferitelor gradiente de solvent este formată dintr-un vas dreptunghiular și o lamă metalică. Totodată, pe un grafic, în care axa concentrațiilor este egală cu baza vasului și axa volumelor identică cu înălțimea lui, se construiește diagrama ce va reprezenta gradientul de solvent dorit. Lama metalică (fig. 1.16) se modelează astfel încît conturul muchiei să se suprapună peste diagrama gradientului construită anterior. După ce a luat forma dorită, lama se introduce în vasul dreptunghiular și definește astfel compartimentele *1* și *2*. În acest mod vom obține un gradient a cărui formă este determinată de aspectul lamei metalice. Instalația poate fi adaptată (fig. 1.17) și la sistemele multicomponente.

În figura 1.18 se prezintă o instalație mai simplă [120], formată din două vase verticale care comunică între ele, cu suprafața secțiunilor transversale $A_1$ și $A_2$. Fiecare dintre ele conține un fluid cu compoziție $C_1$ și, respectiv, $C_2$, variația compoziției fiind dată în figura 1.18.

Literatura de specialitate mai prezintă și alte instalații folosite pentru obținerea gradientului de solvent [121] — [124]. Dintre acestea vom mai aminti pe aceea propusă de Horton [121], care atrage atît prin forma gradientului oferit, cît și prin simplitatea ei. În figura 1.19 se prezintă schematic această instalație, formată din două baloane Erlenmeyer așezate invers unul față de celălalt. Dacă sîn pline cu lichid, contribuția majoră la compoziția efluentului o va da vasul *2*. O dată cu scăderea nivelului, vasul *1* devine factorul determinant al gradientului. Raportul

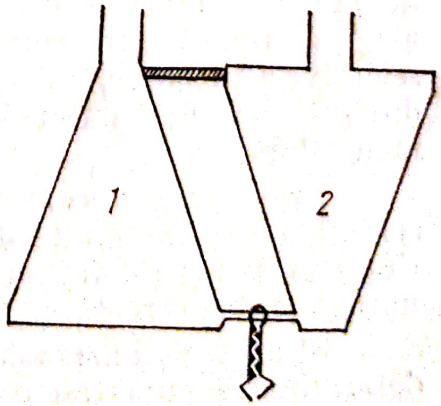


Fig. 1.19 [121]

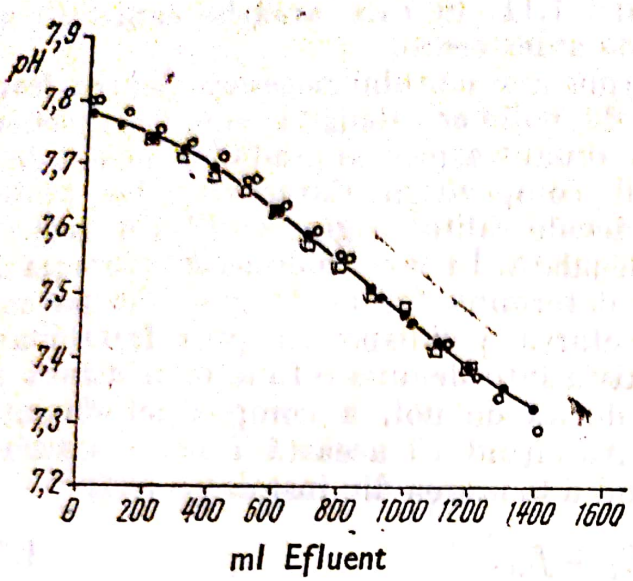



Fig. 1.20. — Gradientul de pH obținut cu ajutorul instalației date în figura 1.19.
● — Teoretic; □ — prima experiență; ○ — a doua experiență [121].

contribuțiilor celor două vase considerat la un moment dat este egal cu raportul pătratelor razelor lor la nivelul meniscului. Fără să intrăm în amănuntele privitoare la calculul gradientului, amintim doar că forma variației compoziției amestecului de S — NS dată de această instalație este sinusoidală (fig. 1.20).

**c. Caracteristicile structurale ale probei.** Este cunoscut că structura și compoziția chimică a probei cercetate influențează alegerea condițiilor experimentale de realizare a fracționării. În paragrafele anterioare ale acestui capitol am amintit dependența solubilității de structura și de compoziția chimică a polimerilor. Practica experimentală a arătat însă că dintre numeroasele proprietăți caracteristice compușilor macromoleculari trebuie acordată o deosebită atenție cristalinității și distribuției greutății moleculare. Acești doi factori condiționează direct separarea speciilor pe baza variației solubilității cu greutatea lor moleculară.

Trecerea treptată de la starea amorfă la cea parțial cristalină necesită modificarea corespunzătoare a condițiilor experimentale de efectuare a fracționării. În acest sens, o atenție deosebită trebuie îndreptată asupra temperaturii la care are loc separarea. Realizarea unei fracționări eficiente necesită menținerea unui regim caloric apropiat de punctul de topire al zonelor cristaline conținute de polimerul cercetat. Respectarea acestei condiții de lucru este impusă, în cazul polimerilor cristalini, de faptul că dependența difuziei de greutatea moleculară a speciei considerate nu asigură reușita fracționării. Fenomenul de „impiedicare" a migrării selective a speciilor, de către rețeaua cristalină a polimerului, spre faza diluată este mai puternic și face imposibilă fracționarea după greutatea moleculară.

Fracționarea compușilor macromoleculari cristalini nu determină schimbarea principiului de separare a speciilor, ci numai o atentă pregătire a probei și o adaptare strictă a condițiilor experimentale în funcție de natura probei cercetate.

Studiul polidispersiei polimerilor cristalini a avut ca principal scop determinarea experimentală a curbelor de distribuție a polietilenei [113], [111], [125], [126] și a polipropilenei [97], [127], [128]. În aceste cazuri,

Scanned with OKEN Scanner

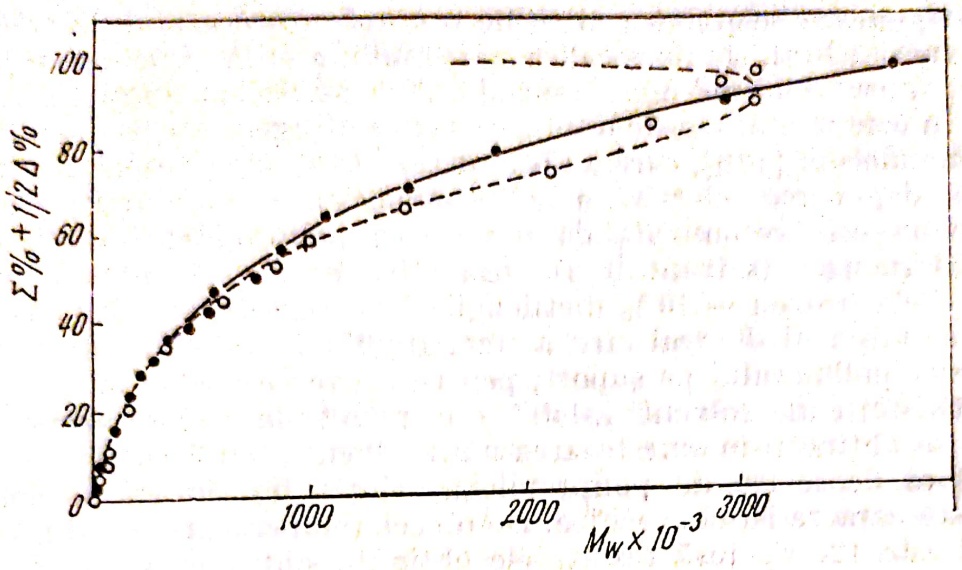



Fig. 1.21. — Depunerea selectivă a polipropilenei izotactice și curbele de distribuție obținute la diferite viteze de răcire [127].
O — Durata de răcire o oră; ● — durata de răcire 6 ore.

depunerea polimerului pe suport este treapta critică a întregului proces de separare, deoarece este posibil ca o dată cu aceasta să aibă loc cea mai mare parte din fracționare. Distribuția ordonată a speciilor moleculare în jurul particulei de suport este condiționată de viteza de răcire a sistemului suport—P—S. În cazul polipropilenei [127], soluția de polimer împreună cu suportul s-a răcit treptat de la 126°C la temperatura camerei. Timpul necesar pentru această operație a fost de 6—8 ore și, în consecință, temperatura a scăzut cu 0,2° C/min. Viteza de răcire este un factor important pentru majorarea eficienței fracționării. Pentru a justifica această afirmație, în figura 1.21 arătăm comparativ rezultatele obținute la fracționarea prin eluție cu gradient de solvent, folosind o depunere selectivă în care răcirea s-a făcut cu viteze diferite. Fracționarea s-a realizat la temperatura de 156° C cu ajutorul unui sistem S — NS compus dintr-o fracțiune de petrol cu $T_f$ 109 — 144° C (la 50 mm) și 10% etilenglicol în 2-butoxietanol. Temperatura de eluție a coloanei în cazul polipropilenei determină direct comportarea polimerului în timpul fracționării. La 154° C se obține o curbă de distribuție care reproduce în general pe aceea realizată la 156° C. Scăderea temperaturii de la 152 la 142° C determină înrăutățirea calității rezultatelor prin apariția unor inversiuni frecvente în special în domeniul greutăților moleculare mari. Majorarea temperaturii de eluție (164°C) nu produce o ameliorare a rezultatelor, ci, dimpotrivă, gelul polimer depus devine fluid și curge prin coloană o dată cu eluantul. Proba depusă este culeasă în cîteva fracțiuni, care nu prezintă deosebiri în greutatea moleculară. Această comportare se datorește faptului că la 165° C 2-butoxietanolul devine solvent pentru polipropilenă [114].

Depunerea selectivă constituie o etapă a procesului de fracționare, care, experimental, trebuie realizată cu multă atenție. Precipitarea polimerului pe suport, folosind un solvent „bun", conduce la rezultate nesatisfăcătoare. În consecință, considerăm necesar să atragem atenția asupra lucrării lui Mendelson [129], care a obținut rezultate bune numai atunci cînd a efectuat depunerea selectivă a polipropilenei din sistemul P — S „slab". Practic nu este recomandabilă depunerea polipropilenei dintr-o soluție în *o*-diclorbenzen (solvent bun), însă folosirea ca solvent a amestecului 60 % *o*-diclorbenzen — 40 % dietilenglicol monometil (solvent slab) poate constitui mijlocul de realizare a unei fracționări reușite. În consecință, depunerea polimerului pe suport, pentru a avea caracter selectiv, trebuie realizată dintr-un solvent „slab" din punct de vedere termodinamic. Acesta se obține prin amestecarea unui solvent „bun" cu un precipitant.

Spre deosebire de polipropilenă, eluția fracționată a polietilenei manifestă caracteristici specifice. De obicei temperatura de eluție a polietilenei este 126°C, însă rezultatele obținute sînt echivalente chiar dacă au loc variații importante ale regimului caloric.

Nu putem aprecia cu certitudine modificările apărute în mecanismul depunerii selective atunci cînd aceasta este aplicată la polimerii cristalini. Totuși, faptul că speciile moleculare mari cristalizează mai repede [130], [131] ne determină să presupunem că în acest caz are loc o prefracționare mai accentuată a polimerului comparativ cu aceea care se produce cînd proba este amorfă.

Polidispersia polimerului cercetat este al doilea factor care afectează direct condițiile experimentale în care are loc fracționarea. Este necesar să se acorde o atenție deosebită gradientului de solvent. Creșterea cantității de solvent în amestecul eluant trebuie dirijată astfel încît în domeniul frecvenței maxime a speciilor moleculare să-și păstreze neschimbată selectivitatea, cu alte cuvinte este necesar ca fracțiunile separate să aibă greutăți aproximativ egale [132].

**Macro- și microfracționarea polimerilor.** Studiul dependenței proprietăților fizico-mecanice ale polimerilor de greutatea moleculară a constituit motivul construirii unor instalații care să permită separarea în fracțiuni a probelor cu greutatea de zeci sau sute de grame.

Fracționarea pe scară-pilot nu necesită schimbări în tehnica experimentală. Depunerea selectivă și gradientul de solvent determină și în acest caz calitatea rezultatelor. Extinderea dimensiunilor coloanei și majorarea volumului de lichid folosit pentru eluție sînt principalele modificări aduse tehnicii experimentale.

Fracționarea a 50 — 100 g de polietilenă [126], [133] sau a 30 g de polihidroxieter [134] sînt doar cîteva dintre exemplele care se pot da (pentru amănunte privind tehnica de lucru, vezi indexul experimental).

Contrar tendinței anterioare, Kokle și colab. [135] dau un caracter analitic acestei metode, separînd un gram de polietilenă în 200 — 500 de fracțiuni (vezi instalația în indexul experimental).

Scanned with OKEN Scanner

**Considerații generale.** Metoda eluției cu gradient de solvent conține un număr însemnat de variabile care condiționează reușita fracționării. Temperatura coloanei, compoziția și sistemul S—NS, viteza de curgere și depunerea polimerului pe suport imprimă separării speciilor prin această metodă un caracter complex. Adoptarea unui principiu științific de selectare a condițiilor experimentale oportune pentru fracționarea unui polimer dat constituie deziderатul, încă neîndeplinit, al celor care urmăresc determinarea experimentală a polidispersiei compușilor macromoleculari.

Hall [136] recomandă pentru alegerea sistemului S—NS respectarea următoarelor reguli:

— solventul și precipitantul trebuie să formeze un sistem omogen în intervalul de temperatură în care are loc experimentul;

— precipitantul să fie capabil să determine ieșirea completă a polimerului din soluție la o valoare scăzută a raportului NS/S. Îndeplinirea acestei cerințe înlătură manevrarea în timpul fracționării a unor volume mari de lichid. Curba de solubilitate a polimerului nu trebuie să aibă panta prea accentuată, deoarece, în acest caz, întreaga gamă de greutăți moleculare conținută de proba cercetată va precipita la adăugarea unei cantități mici de NS. Alegerea sistemului S — NS necesită determinarea exactă a curbei de solubilitate. Creșterea turbidității provocată de adăugarea precipitantului trebuie să fie treptată. Ieșirea din soluție a unei cantități însemnate de polimer la adăugarea unui volum mic de precipitant provoacă floconarea precipitatului. Ca urmare, separarea fracțiunilor nu va avea loc în ordinea greutății lor moleculare [137], [138]. În acest sens, curbele de turbiditate constituie un mijloc de apreciere a selectivității unui sistem S — NS și cu ajutorul lor putem elimina sistemele care produc „precipitarea inversă" a speciilor moleculare [139];

— volatilitatea componentelor sistemului, și în special a solventului, trebuie să permită eliminarea lor cu ușurință prin evaporare. Contrar, aprecierea concentrației fracțiunilor este anevoioasă și îndelungată;

— stabilitatea sistemului trebuie să asigure lipsa proceselor de degradare;

— precipitatul obținut trebuie să fie ușor de prelucrat.

Pe lîngă criteriile enumerate mai sus, trebuie să adăugăm că este de preferat menținerea unui regim de curgere moderat, deoarece astfel se elimină crearea drumurilor preferențiale ale efluentului printre granulele de suport; de aceea unii cercetători preferă sensul de jos în sus pentru eluția coloanei.

Analiza termodiferențială (ATD) [140] poate contribui la stabilirea condițiilor optime de fracționare, simplificînd alegerea sistemului S — NS. Aplicată la polietilenă și la polipropilenă izotactică, ea a permis stabilirea temperaturilor de eluție. În figurile 1.22 și 1.23 sînt reprezentate termogramele pentru polietilena liniară și polipropilena izotactică, dizolvate în amestecuri de S — NS cu compoziții diferite. Termogramele realizate

pentru soluțiile cu concentrație constantă arată, în cazul ambilor polimeri, o descreștere progresivă a temperaturii de dizolvare cu creșterea proporției de ODB în sistemul S — NS. Temperatura de dizolvare depinde atît de amestecul de S — NS, cît și de valoarea raportului P/S. Totuși,

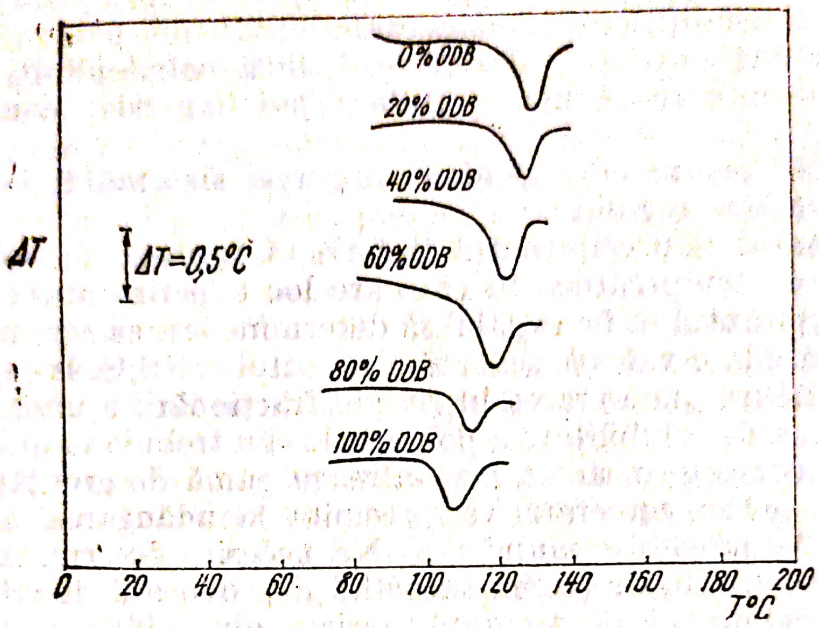



Fig. 1.22. — ATD pentru soluțiile de polietilenă liniară în sistemul *o*-diclorbenzen (ODB) — dimetilftalat cu diverse compoziții [140].

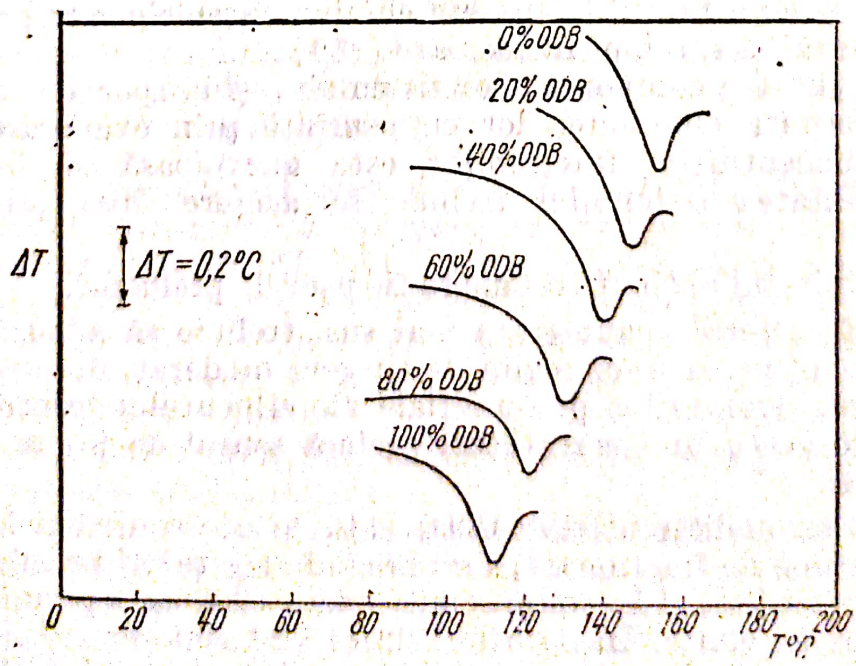



Fig. 1.23. — ATD pentru soluțiile de polipropilenă izotactică în sistemul ODB — dimetilftalat cu diverse compoziții [140].

datele din literatură [141], [142] arată că, pentru concentrații relativ scăzute, temperatura de dizolvare depinde numai de compoziția sistemului S — NS, influența conținutului de polimer fiind neglijabilă. Din figura 1.24 se vede că temperatura de dizolvare la orice procent de ODB

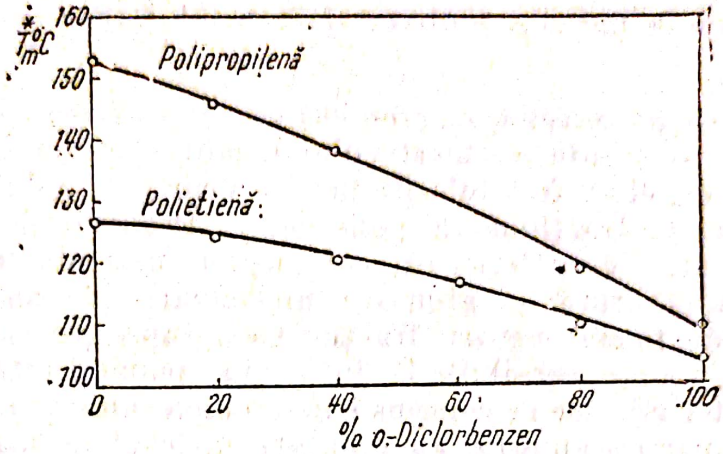



Fig. 1.24. — Temperaturile de dizolvare a polietilenei și polipropilenei în amestecuri de ODB — dimetilsulfat cu diverse compoziții [140].

este mai mică decît aceea stabilită pentru eluția coloanei. Corelarea acestor rezultate poate permite stabilirea condițiilor de fracționare pentru polipropilenă dacă cunoaștem parametrii experimentali valabili pentru polietilenă. Metoda a dat rezultate satisfăcătoare, iar fracțiunile separate, cu conținut de polimer aproximativ egal, nu prezintă inversiuni în succesiunea greutăților moleculare.

### 1.5.4.2. Eluția cu gradient de temperatură

Gradientul de temperatură, înțeles ca o variație treptată sau continuă a regimului caloric al unei instalații, a fost folosit pentru fracționarea polimerilor în două modalități : succesiv și simultan.

În primul caz, coloana, menținută la aceeași temperatură pe întreaga ei lungime, este eluată și, în funcție de compoziția amestecului de S—NS, se încălzește treptat. Trecerea de la o temperatură la alta are loc o dată cu schimbarea compoziției eluantului și cu întreruperea procesului de fracționare.

Gradientul simultan reprezintă variația temperaturii de-a lungul coloanei și se realizează cu ajutorul unei instalații speciale. Considerînd distanța $x$ dintre capetele coloanei, parcurgerea ei de către speciile moleculare corespunde cu trecerea lor printr-un domeniu de temperatură ale cărui limite sînt determinate de condițiile experimentale. Căderea de temperatură asigură separarea speciilor în momentul în care are loc depunerea

pe suport (metoda Krigbaum și Kurz [106]). Eluția polimerului de pe suport are un caracter static, realizîndu-se prin extracție directă. Separarea fracțiunilor necesită scoaterea suportului întreg din coloană, secționarea lui și extracția porțiunilor pentru izolarea polimerului. Suprapunerea gradientului simultan cu variația continuă a compoziției sistemului S — NS conduce la metoda multistadială a lui Baker și Williams (vezi cap. 4).

*Fracționarea pe coloană cu gradient de temperatură succesiv.* Păstrarea compoziției constante a amestecului eluant și majorarea treptată a temperaturii coloanei au fost folosite pentru prima dată de Desreux [107] și Francis [113] la fracționarea polietilenei. Procesul de separare este bazat pe legătura, caracteristică compușilor macromoleculari, dintre solubilitate, temperatură și greutate moleculară. Această dependență este mai greu de folosit pentru fracționarea după greutate moleculară, pentru că este foarte sensibilă la influența neomogenității chimice și structurale. Referindu-ne la compușii macromoleculari parțiali cristalini, este posibil ca partea amorfă, cu greutate moleculară mare, să fie mai solubilă decît cea cristalină, cu greutate moleculară mică [143]. Variația solubilității unei specii moleculare, produsă de schimbările în structura sau în compoziția ei, alterează selectivitatea acestei metode. Datorită acestui fapt, procedeul a fost folosit mai mult pentru separarea unor fracțiuni omogene din punctul de vedere al compoziției sau structurii decît din acela al greutății moleculare. În consecință, vom reveni asupra lui în capitolul 6, referitor la influența neomogenității chimice asupra rezultatelor fracționării.

*Fracționarea pe coloană cu gradient de temperatură simultan.* Aplicarea gradientului simultan de temperatură a fost realizată de Krigbaum și Kurz [106] cu scopul de a extinde eficiența metodelor de fracționare prin solubilitate la polimerii cristalini. Procedeul este atractiv prin durata relativ scurtă și prin simplitatea realizării experimentale. Datorită acestor avantaje, metoda a fost extinsă în laboratorul nostru la fracționarea unor copolimeri binari de acrilonitril și acetat de vinil [144]. Rezultatele obținute, comparate cu acelea realizate prin precipitare fracționată, atestă o sensibilitate mai mare față de variația compoziției chimice. Utilizarea metodei este limitată, deoarece este greu să găsim un sistem S — NS care pe parcursul unui gradient de temperatură dat să producă ieșirea din soluție a întregii cantități de polimer dizolvat.

## INDEX EXPERIMENTAL

Precizarea modului de lucru pentru fiecare metodă de fracționare urmărește facilitarea determinărilor experimentale. Descrierea aparaturii, a tehnicii și a condițiilor de lucru s-a bazat în special pe lucrările de spe-

Scanned with OKEN Scanner

cialitate cu caracter monografic apărute în acest domeniu [1], [4], [44], [86]. Expunerea a fost completată cu date recente din literatură, cu scopul de a oferi celor interesați o gamă cît mai variată de procedee experimentale.

### Fracționarea polimerilor prin precipitare succesivă

*Precipitarea succesivă prin adăugare de nesolvent.* Acest procedeu de separare conține mai multe etape, a căror succesiune și realizare experimentală depind de natura și de proprietățile sistemului P—S—NS.

*Pregătirea probei pentru fracționare.* Polimerul a cărui polidispersie dorim s-o determinăm este mai întîi dizolvat cu scopul de a obține un sistem P — S în echilibru. Omogenitatea soluției reprezintă o condiție necesară pentu obținerea prin fracționare a unor rezultate superioare. Cantitatea de polimer dizolvată, exprimată ca fracțiune de volum, nu trebuie să depășească inversa rădăcinii pătrate din gradul de polimerizare al speciei moleculare care urmează să fie precipitată [87]. Astfel, pentru trei probe cu media gravimetrică a greutății moleculare de $10^6$, $10^5$ și $10^4$, concentrația inițială a soluției nu trebuie să depășească valoarea 0,25, 0,8 și, respectiv, 2,5%. Totuși, și aceasta s-a amintit [39], [139], [145], dependența de concentrația soluției inițiale a calității rezultatelor fracționării nu este definită.

*Tehnica de lucru și aparatură.* Precipitarea succesivă se realizează prin adăugarea sub formă de picături a precipitantului peste o soluție de polimer. Aceasta determină ieșirea din soluție a speciilor moleculare în ordinea descrescătoare a mărimii lor. Operația se face în pahar sub agitare, iar pentru mărirea exactității NS este păstrat într-o biuretă analitică.

Caracteristicile sistemului ternar P — S — NS și contactul îndelungat cu aerul fac posibilă evaporarea componenților mai volatili sau apariția proceselor de degradare. Pentru a evita aceste neajunsuri s-au construit instalații speciale, care permit efectuarea în bune condiții a separării fracțiunilor.

Una dintre aceste instalații schițată în figura 1.25, este formată dintr-un balon cu trei gîturi alungit la fund, pentru a ușura colectarea precipitatului. În partea inferioară, balonul este prevăzut cu un robinet de evacuare (*D*), prin care se leagă de un flacon de colectare (*C*). Tubul *F* servește la eliminarea fracțiunii din flaconul *C* fără să fie nevoie de scoaterea întregii instalații din baia de termostatare. Calea de acces *A* și tubul de evacuare *B* permit stabilirea în instalație a atmosferei de gaz inert. Biureta cu NS este atașată prin șlif la deschiderea *E*. Cu ajutorul prelungitorului de sticlă se determină ca impactul picăturii de NS cu soluția polimeră să aibă loc în zona cea mai agitată a sistemului.

O altă instalație, cu caracter semiindustrial, pentru precipitare prin adăugare de nesolvent, a fost imaginată de Klein și Killmann [42] în scopul fracționării pe scară-pilot a 100—200 g de polietilenă. Aparatul (fig. 1.27) se compune din celula de fracționare (fig. 1.26), formată dintr-un cilindru *B* legat la bază printr-o flanșă de un vas conic *C*. La partea superioară, celula

Scanned with OKEN Scanner

este închisă cu un capac *A* prevăzut cu două deschideri, dintre care una centrală *D*, filetată în interior, și a doua excentrică *E*. Prima servește la introducerea agitatorului, iar a doua pentru adăugarea NS. Flanșa conică *G* stabilește asamblarea instalației, iar pentru asigurarea etanșeității flanșa conică este prevăzută cu un inel de teflon *F*. Separarea fazei diluate are loc cu ajutorul presiunii. Prin deschiderea *D* se introduce un tub pînă în apropierea limitei de separare a celor două faze, iar apoi se stabilește legătura prin *E* cu aerul comprimat. Suprapresiunea formată determină sifonarea fazei diluate. Deoarece timpul necesar pentru stabilirea echilibrului este lung (2—4 zile), autorii recomandă lucrul simultan cu 6 celule termostatate cîte 3, într-o baie special construită [42].

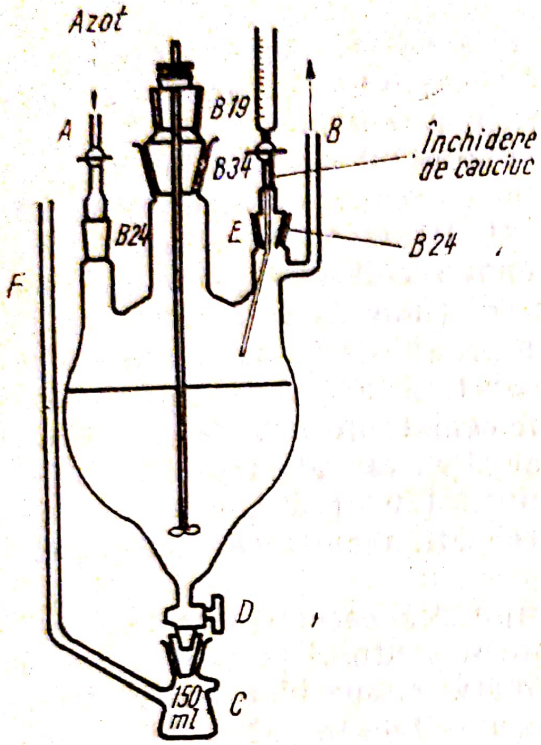



Fig. 1.25. — Vas pentru fracționarea prin precipitare succesivă cu adăugare de NS [44].

*Modul de lucru.* Prepararea soluției inițiale se face în celula *IV* sub agitare, pentru a reduce timpul de dizolvare. Prin deschiderea *E* se introduce precipitantul pînă la apariția unei tulbureli persistente. După adăugarea unui exces de nesolvent necesar pentru obținerea primei fracțiuni, se scoate agitatorul și, cu ajutorul unui plonjor introdus prin *E*, se încălzește sistemul pînă la limpezirea completă. Revenirea la temperatura de precipitare se face treptat și în acest timp are loc formarea fazei gel, care, în interval de 2—4 zile, se depune pe fundul vasului *I*. După separarea completă a fazelor se introduce sifonul *14* prin deschiderea *D* și, după stabilirea legăturii cu compresorul de aer *15* prin orificiul *E*, se transvazează faza diluată în celulele *V* și *VI*, unde are loc precipitarea fracțiunii următoare. Separarea fazei diluate se face pînă cînd lichidul ajunge sub nivelul flanșei care leagă partea conică de corpul cilindric al celulei. După aceasta, cu ajutorul unui scripete, celula se ridică pînă rămîne în termostat numai partea conică (*II*). Separarea fazelor este continuată cu ajutorul unei pipete speciale. Odată obținută, faza gel este precipitată cantitativ prin introducerea ei într-un exces de NS.

Dacă precipitatul este mai puțin dens decît soluția, se recomandă folosirea unei instalații speciale [146]. Această situație este întîlnită la precipitarea polietilenei [147], [148].

În cazul cînd polimerul cercetat este solubil numai la temperatură înaltă, este recomandabilă folosirea instalației propuse de Okamoto [149] sau Überreiter [150].

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 1.26. — Schița celulei de fracționare [42].

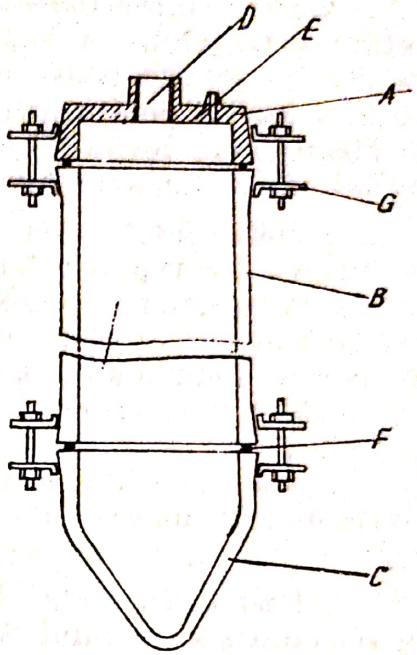
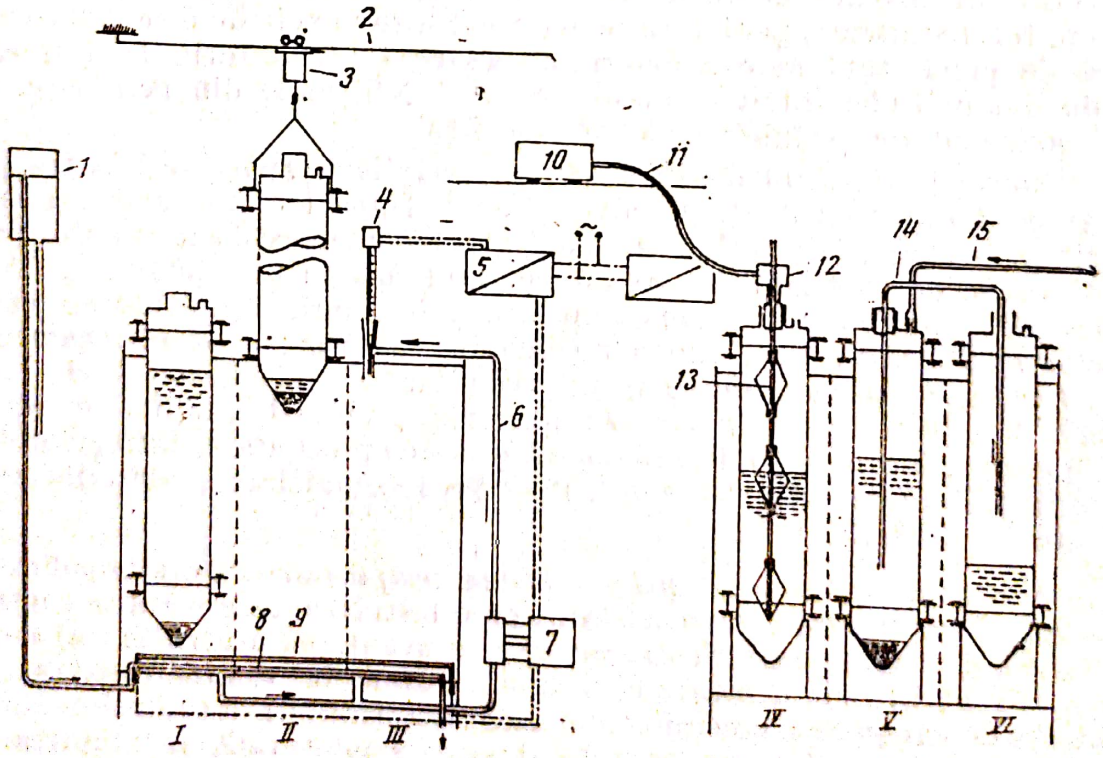



Fig. 1.27. — Schița de ansamblu a instalației de fracționare.
*1* — Vas de nivel; *2* — șină de alunecare; *3* — dispozitiv de fixare; *4* — termometru de contact; *5* — tablou de conectare; *6* — recircularea apei; *7* — pompă; *8* — serpentină de încălzire; *9* — serpentină de răcire; *10* — motor; *11* — ax flexibil; *12* — angrenaj; *13* — agitator cu aripi; *14* — sifon; *15* — legătura cu compresorul [42].




Scanned with OKEN Scanner

**Adăugarea precipitantului** se face de preferință în zona cea mai agitată a sistemului. Precipitarea în bloc care are loc la contactul picăturii de NS cu soluția poate produce mărirea neomogenității fracțiunilor separate. Pentru înlăturarea acestui neajuns, după precipitare sistemul se încălzește pînă devine omogen și apoi se lasă să se răcească încet la temperatura la care a avut loc inițial separarea fazelor.

*Izolarea fracțiunilor și prelucrarea lor.* Separarea gelului produs prin adăugarea NS reprezintă etapa caracteristică pentru orice metodă preparativă de fracționare. Izolarea celor două faze se face în mod obișnuit prin decantare, după care conținutul de solvent al gelului se elimină prin evaporare. Pentru a evita formarea peliculei este bine să se adauge în timpul încălzirii cîteva porțiuni de nesolvent. Astfel se obține un precipitat globular, care se prelucrează ușor. Formarea peliculelor la uscarea fracțiunilor este nedorită, pentru că prin aceasta polimerul înglobează o cantitate de solvent care nu mai poate fi înlăturată nici sub vid la temperatură înaltă.

*Alegerea sistemului S — NS.* Polimerii amorfi nu prezintă dificultăți în selectarea sistemului S — NS necesară pentru efectuarea fracționării. Problema devine complexă în cazul investigării polimerilor cristalini. Solventul în care are loc dizolvarea probei trebuie să fie slab din punct de vedere termodinamic, pentru că în acest caz este nevoie de o cantitate mai mică de precipitant spre a determina apariția turbidității. Indicat este să dizolvăm proba într-un amestec de S — NS, însă, din nefericire, nu toți polimerii sînt solubili în aceste condiții.

Boyer [151] semnalează efectul „precipitării aparente" la fracționarea polimerilor dizolvați în solvenți buni. După trecerea unei perioade de timp de la apariție, turbiditatea dispare, fenomen explicat de autor prin modificările de configurație care au loc la adăugarea precipitantului. Alegerea NS constituie de asemenea un mijloc de a influența calitatea rezultatelor fracționării. Unii autori recomandă, pe baza unor raționamente teoretice riguroase, folosirea ca agent precipitant a unui amestec de S — NS [152]. Nesolvenții tari îngreuiază dirijarea greutății fracțiunilor și, în unele cazuri, o canitate mică adăugată produce precipitarea întregii probe. În legătură cu alegerea sistemului S — NS recomandăm și criteriile specificate în paragraful 1.5.

*Precipitarea succesivă prin scăderea temperaturii.* Soluția polimeră este introdusă într-un vas termostatat cu o instalație care permite controlul automat al temperaturii. Procedeul este avantajos pentru că : a) separarea are loc în sistem binar, b) volumul sistemului rămîne constant, c) tendința de agregare a precipitatului este micșorată, d) se controlează mai ușor greutatea fracțiunilor separate și e) este înlăturată precipitarea în bloc la contactul NS cu soluția polimeră. Aceste avantaje și aparatura simplă recomandă practicarea metodei chiar în cazul lipsei de experiență în acest domeniu.

Scanned with OKEN Scanner

Printre neajunsurile procedeului remarcăm :

— procesele de degradare în cazul folosirii temperaturilor înalte;

— operațiile de prelucrare a unei fracțiuni trebuie efectuate la temperatura la care a avut loc precipitarea ei;

— este greu de găsit un solvent sau un amestec de S — NS care să permită prin răcire ieșirea completă din soluția polimerului;

— lucrul la temperaturi mai scăzute decît aceea a camerei este anevoios.

*Precipitarea prin evaporarea solventului.* Soluția polimerului, introdusă într-un vas special, se titrează cu precipitant pînă la apariția primei tulbureli stabile. După aceasta se adaugă cîteva picături de solvent pentru a reface omogenitatea sistemului. Prin scăderea presiunii de lucru sau cu ajutorul unui curent de aer cald se evaporă solventul pînă la apariția celor două faze. În acest moment, operația se întrerupe, instalația este lăsată în repaus și sistemul se lasă să sedimenteze pînă devine limpede. După separarea fazei concentrate, operația se continuă în vederea obținerii fracțiunii următoare. Detectarea apariției tulburelii sau a limpezirii sistemului se realizează cu o instalație optică.

## Fracționarea polimerilor prin titrare turbidimetrică

*Titrarea turbidimetrică prin adăugare de nesolvent.* Principial, titrarea turbidimetrică ca metodă de fracționare reprezintă aspectul analitic al precipitării succesive prin adăugare de nesolvent. Folosirea rezultatelor ei necesită aprecierea cantității de polimer ieșite din soluție cu ajutorul turbidității. După cum s-a arătat în paragraful privitor la această metodă, convertirea măsurătorilor de turbiditate în curbe de distribuție a frecvenței speciilor este grea.

Controlul riguros al condițiilor de realizare a titrării turbidimetrice reprezintă un domeniu larg de aplicare a automatizării și a diverselor instalații optice de apreciere a opalescenței. Măsurarea suspensiei formate la adăugarea precipitantului se poate face cu ajutorul unor instalații adaptate [44] sau prin intermediul aparatelor special construite. Prima categorie o formează fotometrele Pulfrich [153], [154], Beckman [155] sau Brice-Phoenix [156],[157], aparatul fotoelectric Hilger-Spekker [44], [158]—[160] și alte instalații nespecifice. Dintre aparatele speciale pentru practicarea titrării turbidimetrice vom descrie pe cel construit de Stearne și Urwin [161]. Instalația, reprezentată schematic în figura 1.28, conține o sursă de lumină produsă de o lampă de mercur, un deflector, o celulă turbidimetrică de construcție specială, un condensator și instalații electronice și de înregistrare care permit automatizarea lucrului. Introducerea deflectorului este determinată de variațiile intensității luminii produse de lampa de mercur. Circuitul luminos de comparare, prin intermediul fotocelulei de referință, controlează voltajul înregistratorului automat.

Scanned with OKEN Scanner

Colimarea se realizează prin ajustarea lentilei condensatorului $C$ în așa fel ca imaginea arcului luminos să fie în planul fantei $P$. Cu ajutorul unei oglinzi A, așezată în fața lentilei acromate, se proiectează imaginea reflectată în planul fantei. Această instalație realizează un fascicul de raze lu-

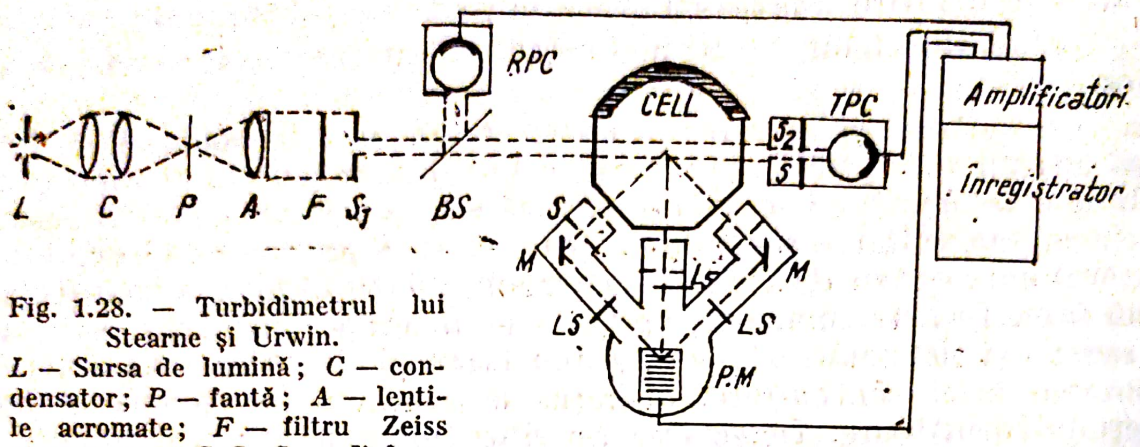



Fig. 1.28. — Turbidimetrul lui Stearne și Urwin.
$L$ — Sursa de lumină; $C$ — condensator; $P$ — fantă; $A$ — lentile acromate; $F$ — filtru Zeiss monocromat; $S, S_1, S_2$ — diafragme; $M$ — deflector, TPC — fotocelulă de transmisie; PM — fotomultiplicator; LS — ecrane luminoase automate [161].

minoase paralele. Filtrele $F$, fabricate din sticlă cu constante optice determinate, sînt consolidate într-un bloc.

Celula de titrare, principial similară cu aceea folosită de Oth și Desreux [162], este construită din alamă și prevăzută cu ferestre de cuarț sudate cu aliaj Wood. Suprafața metalică interioară este acoperită cu un strat de nichel negru pentru a înlătura fenomenele de reflexie.

Nesolventul se introduce cu ajutorul unei seringi special construite.

*Titrarea turbidimetrică prin scăderea temperaturii.* Instalația pentru măsurarea turbidității obținute prin scăderea temperaturii [56], [57] este formată dintr-o celulă de cupru cu ferestre de cuarț, un sistem optic pentru detectarea și măsurarea suspensiei polimerului, un programator electronic al regimului caloric și un sistem de înregistrare. Materialul de construcție asigură o răspîndire rapidă a căldurii furnizate de 8 rezistențe electrice, situate în jurul celulei. Răcirea instalației se face cu apă, iar capacitatea celulei este de 27 ml. Schimbul de căldură cu mediul înconjurător este înlăturat de o izolație termică specială. Rezultatele obținute sînt influențate de concentrația soluției inițiale.

Înainte de începerea operației de fracționare se procedează la o determinare în alb, cu scopul de a verifica dacă instalația sau solventul modifică intensitatea luminii transmise după trecerea prin celulă.

*Fracționarea polimerilor prin metoda sumativă.* În privința părții experimentale referitoare la această metodă, nu avem nimic de completat pe lîngă cele relatate la începutul paragrafului 1.4.

Scanned with OKEN Scanner

## Fracționarea compușilor macromoleculari prin dizolvare fracționată (succesivă)

Această categorie de metode separă speciile moleculare conținute de polimerul cercetat în ordinea crescătoare a greutății lor moleculare. Alegerea sistemului de dizolvare și aprecierea greutății fracțiunii înainte ca aceasta să fie separată au loc pe baza curbei de solubilitate, care se construiește astfel: 0,25 g de polimer se dizolvă în 25 ml de amestec S — NS, aflați într-un cilindru cu dop rodat. Sistemul se agită aproximativ 12 ore într-un vas termostatat, apoi se centrifughează și polimerul rămas nedizolvat se spală cu amestec de S — NS cu compoziție identică. După uscarea la vid, operația se repetă cu o altă probă de polimer, luată în aceeași cantitate, însă extracția are loc într-un amestec de S — NS cu putere mai mare de dizolvare. În acest mod se acoperă întreg domeniul de solubilitate al polimerului.

*Extracția directă.* Efectuarea fracționării prin această metodă conține două etape:

— separarea probei cercetate în 6—7 fracțiuni;

— refracționarea porțiunilor separate.

Aproximativ 20 g de polimer fin divizat este adăugat încet și sub agitare peste 2 l de amestec dizolvant, a cărui compoziție, conform curbei de solubilitate, permite trecerea în soluție a 15% din probă. Operația se efectuează într-un balon termostatat. În aceste condiții, sistemul este lăsat peste noapte să se limpezească și apoi faza diluată este decantată. Pentru a asigura separarea completă, operația se poate repeta, iar prin unirea celor două extracte obținem prima fracțiune. După aceasta, folosind un amestec de S — NS cu putere mai mare de dizolvare, se separă fracțiunea următoare. În acest mod obținem 5—7 fracțiuni, care, reducînd cantitățile și volumele de lichid, pot fi refracționate fiecare în cîte 5—7 porțiuni. Este evident că metoda are caracter laborios și necesită un timp îndelungat.

În dorința de a micșora aceste neajunsuri, Harrington și Pecorraro [163] au propus o instalație semiautomată de fracționare a polimerilor prin extracție directă. Componenta principală a aparatului este celula de extracție (fig. 1.29), formată din două compartimente unite printr-o deschidere îngustă. Primul compartiment, inferior, servește la fracționare, iar al doilea, superior, la depunerea particulelor mici de polimer solid antrenate de curgerea fluidului. Gradientul termic stabilit în camera de vacuum are rolul de a se opune tendinței suspensiei polimere de a ajunge în compartimentul superior. Temperatura necesară se realizează cu ajutorul unui circuit electric controlat de un termistor. Compartimentul inferior, sau camera de amestecare, este menținut în timpul procesului la temperatură constantă. Regimul termic stabilit în camera de amestecare se determină empiric și nu influențează direct rezultatele fracționării. Im-

Scanned with OKEN Scanner

portantă este diferența dintre temperaturile de lucru ale compartimentelor inferioare aparținînd celulelor succesive. Stabilirea acestei diferențe depinde de greutatea moleculară medie și de polidispersia probei cercetate. Acest parametru se stabilește pe baza curbei de solubilitate. În funcție de viteza de curgere a fluidului în celulă (60 — 80 cm³/oră), stadiul al doilea al extracției se efectuează la o temperatură cu 2 — 8°C mai mică decît primul. Cu ajutorul unei pompe speciale, solventul și precipitantul sînt pompați separat, amestecarea lor realizîndu-se înaintea primei celule. Cu toate aceste îmbunătățiri, metoda își păstrează caracterul laborios și eficiența limitată.

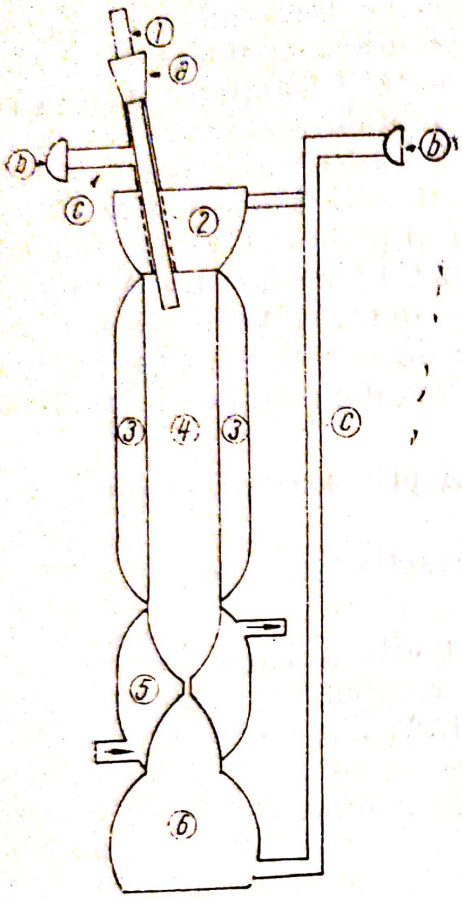



Fig. 1.29. — Celula de extracție. *1* — Termistor; *2* — mediu conducător de căldură; *3* — cameră de vacuum; *4* — cameră de depunere; *5* — termostat; *6* — cameră de amestecare. *a* — șlif 10/30; *b* — închidere sferică 12/1; *c* — tub capilar [163].

**Fracționarea compușilor macromoleculari prin extracția din coacervat [97].** În această metodă, soluția polimerului este titrată cu NS pînă cînd are loc separarea fazelor; însă, spre deosebire de precipitarea succesivă, adăugarea nesolventului se continuă pînă cînd aproximativ 10% din polimerul dizolvat rămîne în soluție. După aceasta, faza diluată care conține speciile jos moleculare se decantează, obținîndu-se prima fracțiune. Coacervatul rămas este apoi extras cu amestecuri de S — NS, în care treptat, conform curbei de solubilitate, se mărește cantitatea de solvent. Extracția din coacervat facilitează stabilirea echilibrului; însă, cu toate că rezultatele obținute sînt similare cu acelea realizate prin precipitarea succesivă, ea este mai rar folosită, datorită utilizării volumelor foarte mari de lichid.

**Fracționarea prin extracție din film.** Metoda propusă de Fuchs conține două etape: depunerea polimerului sub formă de film pe un suport inert și extracția succesivă cu amestecuri progresiv mai bogate în solvent. Realizarea fracționării în aceste condiții necesită rutină și mare atenție în alegerea parametrilor de lucru.

*Aparatură.* Suportul folosit este în marea majoritate a cazurilor o folie de aluminiu (grosime 0,0025 cm), pe care se depune filmul polimer. Grosimea stratului depus trebuie să asigure repartizarea unui mg de polimer pe cm² de suport. Depunerea propriu-zisă se face prin cufundarea foliei într-o soluție de polimer, a cărei concentrație se stabilește empiric.

Scanned with OKEN Scanner

Uscarea foliei se realizează în vid la temperatură scăzută. Pentru a asigura aderența filmului polimer la suport, folia de aluminiu este frecată înainte de depunere cu un material abraziv. Uscarea filmului pe suport trebuie făcută cu atenție, deoarece este necesar ca la începerea extracției filmul să păstreze înglobată o parte de solvent. Aceasta deoarece realizarea mai rapidă a echilibrului necesită pătrunderea prin difuzie a solventului în interiorul filmului. Folia de aluminiu este tăiată după uscare în bucăți de $3 \times 1$ cm și introdusă în vasul de fracționare.

*Procedeul de lucru.* Descrierea de mai jos relatează procedeul folosit de Fuchs [102] la fracționarea poliacetatului de vinil în sistemul S—NS compus din acetat de metil și eter de petrol. Suportul împreună cu filmul depus au fost introduși în vasul de fracționare, în care se afla un amestec format din 40% acetat de metil și 60% eter de petrol. După închidere, sistemul este ușor agitat. Agitarea puternică, indiferent de mijloc, poate produce desprinderea filmului polimer de pe suport. Important pentru fracționarea prin acestă metodă este timpul de extracție, care se stabilește prin experimente preliminare. În exemplul considerat, contactul de 8—10 min. a fost suficient, constatîndu-se că majorarea duratei de extracție nu îmbunătățește simțitor rezultatele. Faza diluată, obținută după consumarea timpului de extracție, este eliminată printr-un filtru de sticlă și reprezintă prima fracțiune. Operația se repetă folosind amestecuri cu conținut crescut de acetat de metil pînă la ultima extracție, care se realizează cu solvent pur.

## Fracționarea polimerilor prin eluție pe coloană

*Eluția în trepte.* Mijloacele tehnice de realizare ale acestui procedeu depind în primul rînd de natura și proprietățile sistemului P — S — NS. Drept urmare alegerea condițiilor de fracționare constituie o etapă laborioasă și totodată condiționează calitatea rezultatelor obținute.

*Aparatură.* Vom descrie instalația folosită de Francis și colab. [113], modificată de Hall [44], cu care s-a fracționat polietilena cu densitate mare (fig. 1.30). Coloana *A*, umplută cu bile de sticlă ($\varnothing = 0{,}1$ mm), este termostatată cu ajutorul unui refrigerent. Un rezervor, separat de coloană prin închiderea sferică *D*, servește la preîncălzirea amestecului eluant înainte ca acesta să pătrundă în coloană. Capilara *E* și robinetul *F* reglează presiunea azotului în compartimentul *G*, folosind în același timp și la determinarea vitezei de curgere a eluantului prin coloană. Porțiunea de amestec, corespunzătoare extracției unei fracțiuni, este colectată în *G*, de unde prin *J* este eliminată din instalație.

*Modul de lucru.* Datorită proprietăților de solubilitate a polietilenei cu densitate mare, coloana s-a termostatat la 140°C, iar ca amestec eluant s-a folosit sistemul S—NS tetralină—butil celosolv. După umplerea pînă la nivelul arătat în figura 1.30, coloana s-a încălzit la 140°C și apoi s-au



Scanned with OKEN Scanner

trecut prin ea de sus în jos 200 cm³ solvent. Polimerul (1,2 g), dizolvat în 50 ml de tetralină fierbinte, este introdus în coloana umplută cu suport, după ce în prealabil preîncălzitorul *C* a fost înlăturat. Flaconul în care s-a

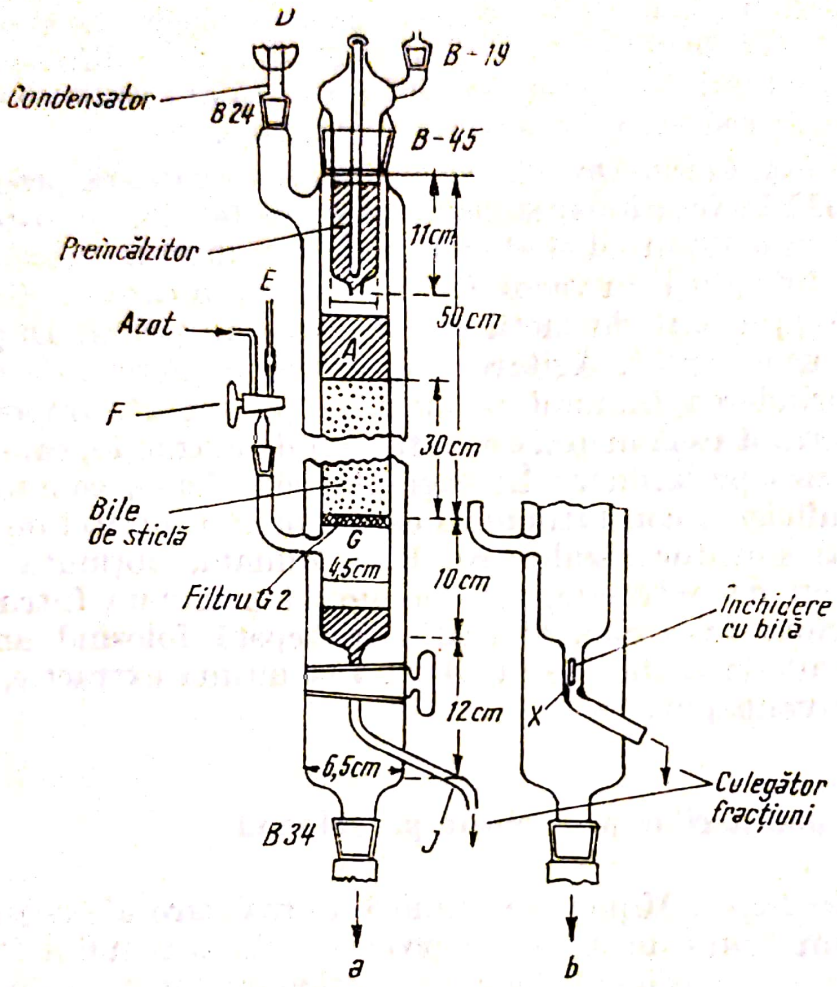



Fig. 1.30. — Instalație pentru fracționarea polietilenei prin eluție în trepte [44].

efectuat dizolvarea este spălat cu 25 cm³ tetralină fierbinte, care de asemenea se introduc în coloană. Prin reglarea presiunii de azot în *G*, soluția pătrunde încet în zona coloanei umplută cu bile. Capacitatea acestei porțiuni de coloană este de 100 cm³ și, în consecință, cei 75 cm³ soluție vor ocupa aproximativ 3/4 din volumul ei. După oprirea încălzirii, coloana este lăsată să se răcească și solventul este eliminat, introducîndu-se în locul lui 400 cm³ NS rece. Eluția propriu-zisă se face cu ajutorul unor amestecuri de S — NS cu putere crescătoare de dizolvare. Înainte de a fi introdus în coloană, fiecare amestec este preîncălzit la temperatura de eluție în preîncălzitorul *C*. Regimul de curgere a fluidului prin coloană este astfel dirijat, ca, atunci cînd lichidul din porțiunea precedentă a ajuns la nivelul superior al umpluturii, următorul amestec, aflat în *C*, să fie deja preîncăl-

zit pentru a putea fi introdus în coloană. Ultima extracție se realizează cu solvent pur. Compoziția amestecurilor eluante este determinată de caracteristicile probei cercetate.

*Eluția cu gradient de solvent.* Păstrarea temperaturii constante în coloană și variația continuă a compoziției amestecului eluant reprezintă principalele caracteristici experimentale ale acestui procedeu. Tehnica experimentală nu se deosebește de aceea a eluției în trepte decît prin faptul că coloana este prevăzută în partea ei superioară cu o instalație specială pentru obținerea gradientului de solvent (vezi paragraful 1.5). Dacă procesul de separare are loc la o temperatură deosebită mult de aceea a mediului sau dacă componenții amestecului de S — NS sînt nemiscibili, întreaga instalație trebuie termostatată la o temperatură corespunzătoare.

*Eluția cu gradient de temperatură succesiv.* Majorarea treptată a temperaturii coloanei și eluția cu amestecuri de S — NS cu compoziție constantă constituie procedeul de realizare experimentală a acestei metode. Ca exemplu vom folosi procedeul lui Desreux [142], care utilizează o coloană umplută cu celit pe care s-au depus neselectiv 10g de polietilenă. Amestecul eluant este introdus în coloană, unde are loc extracția, în timp ce temperatura instalației este menținută constantă. Operația se repetă, cu deosebirea că de fiecare dată temperatura coloanei și a amestecului eluant este majorată. În exterior, o rezistență electrică asigură temperatura necesară extracției. Durata separării unei singure fracțiuni este de o zi.

*Eluția cu gradient de temperatură simultan.* Această metodă a fost imaginată de Krigbaum și Kurz [106] cu scopul de a fracționa repede și eficient polimerii cristalini. Descrierea care urmează se referă la procedeul modificat, aplicat în laboratorul nostru, pentru fracționarea copolimerilor binari de acrilonitril și acetat de vinil [144].

*Aparatura* (fig. 1.31). Fracționarea se realizează într-o coloană cu $h = 100$ cm și $\varnothing = 2$ cm, umplută cu nisip de Miorcești ($\varnothing = 0{,}1 - 0{,}3$ mm). În exterior, înfășurată pe pereții coloanei, o rezistență electrică asigură gradientul liniar de temperatură, cuprins între 50 și 85°C. Încălzirea se aplică pe 2/3 din înălțimea coloanei, restul avînd temperatura mediului înconjurător. Partea inferioară a coloanei este închisă cu un dop, care, la nevoie, se poate scoate.

*Mod de lucru.* Peste 0,15 g de polimer dizolvat în 75 ml de dimetilformamidă încălzită la 90°C, s-au adăugat 29 ml de *n*-heptan. Sistemul astfel format este introdus în pîlnia de separare termostatată la 85°C, situată în partea superioară a instalației. Coloana, înainte de umplere, trebuie căptușită cu celofan sau cu o altă peliculă insolubilă în dimetilformamidă sau *n*-heptan. După aceasta se introduce suportul și după legarea rezistenței la rețeaua electrică se stabilește gradientul termic. Soluția, aflată în pîlnia de separare, se introduce încet prin cădere liberă în coloană, unde se distribuie pe întreaga ei înălțime. Datorită gradientului termic,

Scanned with OKEN Scanner

speciile moleculare mai mari precipită în zonele superioare ale coloanei şi, o dată cu coborîrea spre partea inferioară, suportul reţine greutăţi moleculare din ce în ce mai mici. Coloana este menţinută în continuare sub gradient termic cîteva ore şi apoi se lasă în repaus pentru a se răci 24 de ore. Suportul, învelit în pelicula de celofan, este scos din coloană în întregime şi secţionat în 6—8 porţiuni. Lungimea secţiunilor creşte progresiv o dată cu scăderea temperaturii coloanei. Eluţia coloanei este de fapt o extracţie directă a polimerului reţinut de suport. Nisipul conţinut de o porţiune secţionată este introdus într-un pahar în care se găseşte dimetilformamidă fierbinte. După menţinerea timp de o oră în aceste condiţii, faza lichidă se separă, constituind o fracţiune. Pentru facilitarea caracterizării fracţiunilor şi mărirea gradului de puritate, este recomandabil ca polimerul fracţionat să fie reprecipitat.

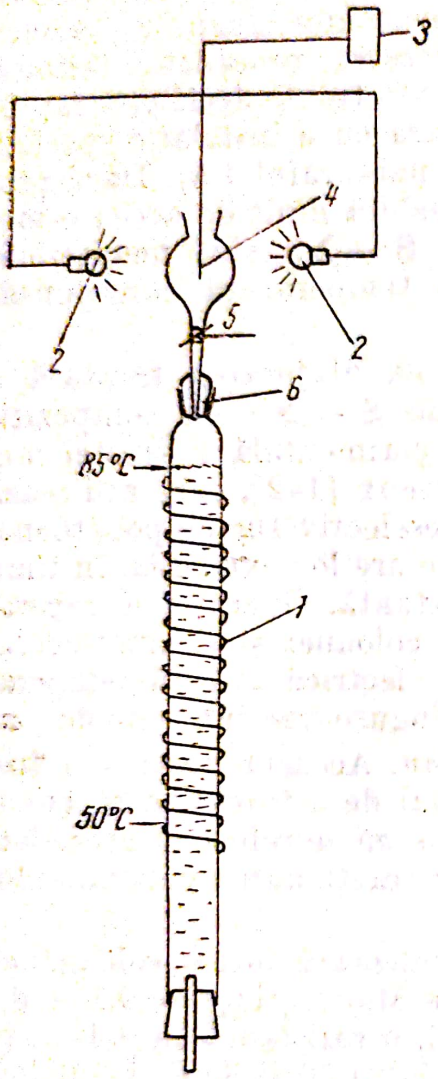



Fig. 1.31. — Coloană tip Krigbaum şi Kurz pentru fracţionarea polimerilor.

*1*—Rezistenţă electrică; *2*—lămpi de încălzire; *3* — releu; *4* — termometru de contact; *5*—robinet; *6* — şlif 14/23.

Metoda prezintă dezavantajul dificultăţii de a găsi un sistem S—NS care să permită de-a lungul gradientului de temperatură stabilit ieşirea cantitativă din soluţie a polimerului dizolvat.

### Fracţionarea pe scară-pilot (eluţia în trepte)

Metoda de eluţie a lui Francis şi colab. [113] a fost dezvoltată pentru fracţionarea polimerilor pe scară semiindustrială de către Kenyon şi colab. [133]. Instalaţia este formată dintr-o coloană ($h = 6$ m, $\varnothing = 5$ sau 10 cm) umplută cu celit. În instalaţia cu diametrul mai mare s-au fracţionat 453 g de polimer, iar în al doilea caz 100 g. Gradientul de temperatură s-a stabilit între 25 şi 135°C. Atmosfera inertă, uscarea polimerului pe suport şi agitarea lichidelor s-au realizat cu ajutorul bioxidului de carbon. Polietilena (453 g) s-a dizolvat în 18 l de xilen fierbinte, în care se adaugă 0,1% ionol ca antioxidant. Soluţia astfel obţinută se introduce prin cădere liberă în coloana uscată şi încălzită la 127°C. Depunerea polimerului pe suport se face selectiv prin răcirea instalaţiei de la 127 la 25°C în 6 ore. Scăderea temperaturii de la 127 la 90°C s-a făcut în 4 ore, acest interval

reprezentînd domeniul critic de depunere. După răcire, coloana s-a spălat cu 45 l de celosolv pentru eliminarea xilenului. Eluția s-a realizat la 127°C cu ajutorul a 18 amestecuri de xilen — celosolv, cu compoziția (pentru primele două) dată în tabela de mai jos [133]. Fiecare amestec (45,4 l) a fost pompat printr-un preîn-

| Nr. amestec | Solvent/l (xilen) | Nesolvent/l (celosolv) | Xilen $cm^3/100\ cm^3$ soluție |
|---|---|---|---|
| 1 | 11,3 | 33,90 | 25 |
| 2 | 15,8 | 29,51 | 35 |

călzitor în coloană ($T = 127°C$) cu o viteză de 1,5 l/min. În ultima parte a fracționării, umflarea polimerului în amestecurile eluante mai bogate în xilen produce scăderea vitezei de curgere. Fracțiunile obținute au fost precipitate prin adăugare la fiecare a cîte 45 l de metanol. Precipitatul s-a separat prin filtrare în vid. Pentru o fracționare s-au folosit 450 l de xilen, 345 l de celosolv și 817 l de metanol. Procedeul s-a aplicat la determinarea distribuției greutății moleculare a poliolefinelor.

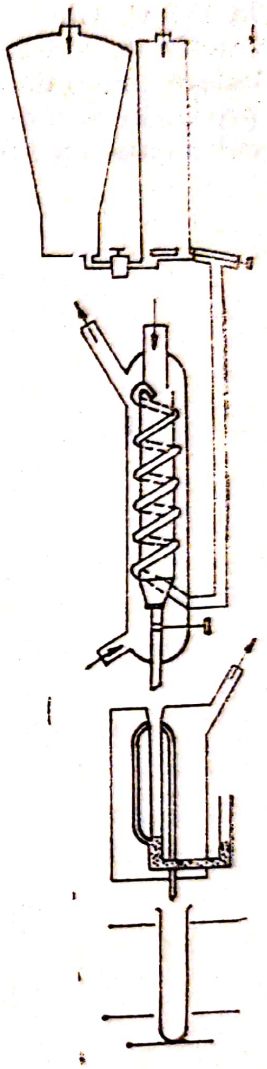


Fig. 1.32. — Aparat pentru fracționarea analitică a polimerilor pe coloană cu gradient de solvent [135].

## Microfracționarea polimerilor (eluție cu gradient de solvent)

Stabilirea tehnicii experimentale de fracționare cu caracter analitic pentru polietilenă a constituit scopul cercetărilor lui Kokle și Billmeyer Jr. [135].

*Aparatura.* Fracționarea s-a realizat în instalația arătată în figura 1.32. Un dispozitiv original permite obținerea gradientului de solvent, apoi amestecul obținut se preîncălzește în mantaua coloanei la 139°C și astfel pătrunde în coloana propriu-zisă. Polimerul este depus selectiv pe suport (aproximativ 400 g de bile de sticlă) prin răcirea înceată de la 130 la 25°C a amestecului format din bile de sticlă + 0,4 g de polimer + + 100 ml de *p*-xilen, aflat într-un balon introdus într-o baie de ulei. Scăderea temperaturii se face cu viteza de 7,5°C/oră. Bilele de sticlă sînt apoi uscate sub vid, stratul depus avînd o grosime de 20 μ. Curgerea prin coloană este controlată de un robinet, iar colectarea fracțiunilor ($V = 20$ ml) se face într-un sifon termostatat la 139°C.

*Modul de lucru.* Suportul, acoperit cu filmul polimer, este introdus în coloana menținută la temperatura camerei, apoi este refluxat cu azot. De jos în sus, sub presiune de azot, se introduce aproximativ 100 ml NS. După închiderea robinetului de la partea inferioară, instalația se încălzește la 139°C. Eluția are loc de sus în jos cu o viteză de 10 ml/3 min. Prima fracțiune, constituită din NS aflat inițial în coloană, conține speciile moleculare mai mici, a căror greutate moleculară este sub 2 000. Prin acest procedeu se pot separa 250—500 de fracțiuni. Curbele de fracționare se calculează cu ajutorul unui calculator digital.

Scanned with OKEN Scanner

# ANEXĂ

**Fracţionarea polimerilor prin precipitare succesivă (procedeul adăugării NS, scăderii temperaturii şi evaporării solventului)***

**POLIMERI SINTETICI**

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Hexen-1-polisulfonă | acetonă/metanol | 15 – 25°C | [164] |
| Policlortrifluoretilenă | diclorbenzotrifluorură/ dietilftalat | | [165] |
| | diclorbenzotrifluorură/ dietilftalat | 150°C | [166] |
| Polietilenă | xilen/*n*-propanol | 90°C | [167] |
| | 2-etilhexanol/decalină | | [168] |
| | xilen/polietilenglicol | | [169] |
| | toluen/*n*-propanol | | [26], [150] |
| | xilen/trietilenglicol | | [170], [95], [172] |
| | – | | [171] |
| | 2-etilhexanol/decalină | | [63], [173] |
| Poliizobutilenă | benzen/acetonă | | [87], [174], [175], [195], [176] |
| | sulfură de carbon/eter etilic | | [177] |
| | 2,4,4-trimetilpenten/*n*-butanol | | [178] |

* Materialul este extras în special din lucrările lui CRAGG şi HAMMERSCHLAG, Chem. Revs., 39, 79 (1946) şi M. J. R. CANTOW, *Polymer Fractionation*, Academic Press, New York, 1967.

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Polipropilenă | benzen | | [179] |
| Poliacetat de vinil | metanol/apă | 35°C | [180] |
| | acetonă/apă | | [181], [183] |
| | dioxan/izopropanol | | [182] |
| | benzen/izopropanol | | [182] |
| | acetonă/*n*-hexan | | [184] |
| | acetonă/metanol, apă | | [185] |
| | benzen/eter de petrol | | [186] |
| | acetonă/metanol-apă(1/1) | | [187] |
| Poliacetal de vinil | | | [188] |
| Polialcool vinilic | apă/acetonă | | [189], [190] |
| Polibutiral de vinil | izopropanol, benzen/apă | | [191] |
| Policlorură de vinil | tetrahidrofuran/apă | 50°C | [192]—[195] |
| | ciclohexanonă/metanol | | [196] |
| | ciclohexanonă/*n*-butanol | | [197] |
| | ciclohexanonă/etilenglicol | | [194] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 3 |
| | clorbenzen, ciclohexanonă/acetonă, metanol | | [198] |
| | clorbenzen/gazolină | verificat conținutul de clor | [199] |
| | acetonă, clorbenzen/metanol | | [200] |
| | acetonă/metanol | | [201] |
| Poliacid clorvinilacetic | metanol/apă | | [202] |
| Polieter vinilizobutilic | toluen, butanonă/etanol | | [203] |
| Na-poli-*p*-stirensulfonat | soluție apoasă 4 N NaI/ soluție apoasă 1 N NaI | | [204] |
| Polistiren | butanonă/etanol | | [205], [206] |
| | benzen/metanol | | [207] |
| | butanonă/metanol | | [208]—[211] |
| | toluen/metanol | | [212], [213] |
| | butanonă/butanol, apă | | [214]—[216] |
| | etilacetat/etanol | | [217] |
| | butanonă/butanol, apă | | [217] |
| | toluen/eter de petrol | | [218] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 3 |
| | butanonă/propanol | | [219] |
| | toluen/*n*-decan | | [219] |
| | cloroform/metanol | | [220] |
| | benzen/etanol | | [221], [222] |
| | cloroform/etanol | | [223] |
| | benzen/acetonă | | [224] |
| | benzen/metanol-acetonă | | [225] |
| | metiletilcetonă/metanol | | [226] |
| | diverşi/metanol | | [227] |
| Polivinilpiridină | metanol/toluen | 15°C | [228] |
| | nitrometan/benzen | | [229] |
| | alcool *terț*-butilic/benzen | | [229] |
| Polivinilpirolidonă | apă/acetonă | | [230], [231] [232] |
| Polibutadienă | benzen/metanol | | [233], [234] |
| | benzen/acetonă | | [235], [236] |
| | toluen/metanol | | [237] |
| | benzen/acetonă, dioxan | | [238] |

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Policloropren | benzen/acetonă | | [239] |
| | benzen/metanol | | [240]—[243] |
| Poliizopren | toluen/metanol | *cis* 1,4 | [244] |
| | benzen/etanol | *trans* | [236] |
| | acetonă/etanol | *cis* | [245] |
| | toluen/*n*-butanol | | [246] |
| | benzen/*n*-butanol | | [246] |
| Policlorobutadienă | benzen/white spirit | | [247] |
| Poliacroleintrifenolmercaptal | benzen/metanol | | [248] |
| Poliacrilamidă | apă/metanol | | [249], [250] |
| Poliacrilonitril | dimetilformamidă (DMF)/heptan | 60°C | [251], [252], [253] |
| | DMF/ligroină | 55°C | [254] |
| | DMF/heptan-eter | | [255] |
| | dimetilsulfoxid/toluen | | [256], [257] |
| | hidroxiacetonitril, etanol/benzen | | [258] |
| | DMF/alcool lauric | | [259] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Polibutilmetacrilat | acetonă/metanol | | [260] |
| Policiclohexilmetacrilat | dioxan/metanol | | [261] |
| Poli-11-dihidroperfluorobutilacrilat | benzotrifluorură/metanol | | [262] |
| Polietilmetacrilat | acetonă/acetonă, apă | | [263] |
| Poli *n*-hexilmetacrilat | acetonă/etanol | | [264] |
| Acid polimetacrilic | metanol/eter | | [265] |
| | metanol/metilizobutilcetonă | | [266] |
| Polimetilacrilat | acetonă/apă, metanol | | [267] |
| Polimetilmetacrilat | acetonă/acetonă, apă | | [268] |
| | acetonă/hexan | | [269] |
| | cloroform, acetonă/eter de petrol | 25°C | [270] |
| | benzen/ciclohexan | | [271] |
| | acetonă/eter de petrol | | [271] |
| | benzen/ciclohexan | | [272], [273] |
| | benzen/*n*-hexan | | [274] |
| | benzen, cloroform/eter de petrol | | [275] |

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | cloroform/eter de petrol | | [276] |
| | butanonă, etanol/ciclo-hexan | | [277] |
| Poli-*n*-fenilmetacrilamidă | acetonă/benzen | | [281] |
| Polidicetene | acetonă/dioxan | | [279] |
| Polietilenoxid | benzen/eter etilic | | [280] |
| | cloroform/hexan | | [278] |
| Polioxibenzileter | benzen/eter de petrol | | [282], [283] |
| Polipropilenoxid | izopropanol/apă | 74°C | [284] |
| | izooctan | prin răcire | [285] |
| *p*-Crezol+formaldehidă | metanol, tetrahidrofuran /apă | | [286], [287] |
| Uree-formaldehidă | etanol, apă/metanol | | [288] |
| Acid adipic+etilenglicol | butanol/eter de petrol | | [289] |
| | benzen/eter de petrol | | [290] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| α, α′ Acid dibutilsebacic + hexandiol | benzen/metanol | | [291] |
| Acid hidroxi-11-undecanoic | benzen/metanol | 35°C | [292] |
| Anhidridă ftalică + glicerol | butanonă, acetonă/metanol, apă | | [293] |
| | acetonă/apă | | [294] |
| Acid sebacic, adipic, tartric + 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol | benzen/metanol | | [295], [296] |
| Acid succinic, pimelic + hexandiol | benzen/metanol | | [297] |
| Acid sebacic + hexandiol + hexantriol | benzen/metanol | | [297] |
| Policarbonați | — | | [298] |
| | clorură de metilen/metanol | | [299] |
| Polietilentereftalat | fenol/ciclohexan | | [300] |
| | fenol, tetracloretan/ligroină | | [301] |
| | DMF | răcire | [302] |
| | *m*-crezol/ligroină | 50°C | [303] |

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Poli-ε-caprolactamă | *m*-crezol/eter de petrol | | [302] |
| | *m*-crezol/ciclohexan | | [304] |
| | fenol/apă | 70°C | [305] |
| Polihexametilenadipamidă | *m*-crezol/ciclohexan | | [306] |
| | fenol/apă | | [307] |
| Polihexametilenadipamidă +ε-caprolactamă | fenol/apă | 80°C | [308] |
| Poliinden | benzen/etanol | | [309] |
| Policianofluorenă | benzen/etanol | | [309] |
| Policinamolinden | benzen/etanol | | [309] |
| **POLIMERI NATURALI** | | | |
| Amiloză | acetonă/acetonă, apă | | [310] |
| Celuloză | Cuen/propanol | | [311] |
| | $H_2SO_4$ 60 %/apă | | [312] |
| | $NaOH/Na_2SO_4$ | | [313] |
| | 0,5 M cuprietilendiamină/8 N $H_2SO_4$ | | [314] |
| | NaOH/apă-acetonă | | [315] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimenul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Acetat de celuloză | acetonă/etanol | | [316], [319], [320], [321] |
| | acetonă/apă | | [317], [322]—[332] |
| | alte sisteme | | [318] |
| | acetonă/heptan, acetonă | | [333] |
| | acetonă/acetonă-apă (1/1) | | [334] |
| | acetonă/apă-acetonă (3/1) | | [335] |
| | metilglicol, acetonă/apă, eter de petrol | | [336]—[337] |
| | cloroform/metanol | | [338]—[344] |
| | acid acetic-acetonă (1/1)/ apă | | [339]—[344] |
| | acetonă/benzen | | [345] |
| | benzen/metanol | răcire | [318], [346] |
| | acetonă/eter etilic | | [347] |
| | acid acetic/apă | | [348] |
| Acetobutirat de celuloză | acetonă/eter izopropilic | | [333], [349] |
| | acetonă/apă, acetonă | | [350] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare)* **Anexă**

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Nitrat de celuloză | acetonă/acetonă, heptan | | [351], [345] |
| | acetonă/apă | | [352]—[370] |
| | acetonă/acetonă, apă | | [371], [372] |
| | acetonă/*n*-hexan | | [373], [374] |
| | acetonă/eter de petrol | | [375] |
| | acetonă, hexan/hexan | | [376] |
| | acetonă, apă/apă | 25°C | [377] |
| | acetonă/acetonă, apă | | [378]—[381], [372] |
| | acetonă, apă/apă | | [382] |
| | acetat de etil/*n*-heptan | | [383] |
| | acetonă, acetat de etil, benzen/apă | | [384]—[388] |
| | acetonă/heptan | | [389] |
| Tributirat de celuloză | acetonă/apă | | [390] |
| Etilceluloză | acetat de etil, acetonă/apă | | [391] |
| | acid acetic glacial/apă | | [392] |
| | dioxan/apă | | [393] |

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | alcool/gazolină | | [394] |
| Benzilceluloză | alcool/benzen | | [395], [396] |
| Metilceluloză | apă/$Na_2SO_4$ | | [397], [201] |
| | apă/acetonă | | [222] |
| Dextran | apă/metanol | | [398]—[401] |
| Lactoglobulină | soluție apoasă de $SO_4(NH_4)_2$ | | [402] |
| Lignină sulfurată | apă/etanol | | [403] |
| Pectine | dioxan/eter de petrol | | [404] |
| Poliarabinoză | acetonă/eter de petrol | | [405] |
| Polipeptide | acid poliacrilic la diferite pH | | [406] |
| Gelatină | apă/alcool | | [407] |
| | apă/$SO_4(NH_4)_2$ | | [408] |
| Glicogen | formamidă/metanol | | [409] |
| | 0,1N $CaCl_2$/metanol | | [410] |
| Cauciuc | benzen/metanol | | [411] |
| | benzen/izopropanol | | [411] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | cloroform/acetonă | | [412] |
| | toluen/metanol | | [413], [414] |
| | benzen/benzen-alcool (1/1) | | [415] |
| | benzen/etanol, acetonă | | [416] |
| | alte sisteme | | [417] |
| | benzen/etanol | | [418] |
| | cloroform/metanol | | [419] |
| | alcool+benzen | răcire, fracționare nereușită | [420]—[427] |
| | alcool+benzen | răcire | [419] |
| Hidrocauciuc | eter etilic/etanol | | [428] |
| Cauciuc clorinat | toluen/metanol | | [429], [430] |
| Fibroină | LiCNS/apă | | [431] |
| Alginat de Na | apă/soluție apoasă de NaCl | | [432] |
| | soluție apoasă $MnCl_2$/soluție apoasă $CaCl_2$ | | [433] |
| Amidon | timol/*n*-butanol | | [434] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | **COPOLIMERI** | | |
| Acrilonitril + metilmetacrilat | DMF/*n*-hexan, apă | | [435] |
| Acrilonitril + acetat de vinil + metilvinilpiridină | DMF/*n*-hexan, eter | | [435] |
| Acrilonitril + clorură de vinil | acetonă/metanol | | [436] |
| Acrilonitril + acetat de vinil | DMF/eter etilic, *n*-heptan | | [397] |
| Acrilonitril + acetat de vinil + metilstiren | DMF/*n*-heptan | 80°C | [398] |
| Butadien + stiren | toluen/metanol | | [437], [438] |
| | toluen/etanol | | [439] |
| | toluen/izopropanol | | [440] |
| | cloroform/izopropanol | | [440] |
| | benzen/metanol | | [441] |
| Butadien + eter vinilizopropilic | benzen/metanol | | [442] |
| Cumaronă + inden | benzen, acetat de etil/metanol | | [443] |
| Divinilbenzen + stiren | acetonă, dioxan/metanol | | [444] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1-Dodecan + 1-octadecan | benzen/etanol | | [116] |
| *p*-Laurilamidă + stiren | butanonă/butanol | | [445] |
| Anhidridă maleică + stiren | butanonă/ciclohexan | | [446] |
| Metilmetacrilat + stiren | acetonă/metanol | | [447] |
| | benzen, clorbenzen/eter de petrol | | [447] |
| | toluen/hexan, metanol | | [448] |
| | butanonă/eterdiizopropilic | | [449] |
| Stiren + 1,3-viniltoluen | butanonă/butanol | | [450] |
| Acetat de vinil + cianură de viniliden | nitrometan/metanol, apă | 50°C | [451] |
| Poliacrilonitril + stiren | cloroform/metanol | | [452] |
| Polibutilmetacrilat + stiren | benzen/metanol | | [453] |
| Polibutilmetacrilat + acetat de vinil | acetonă/metanol, apă | | [453] |
| Policlorometilstiren + izobutenă | benzen, butanonă/metanol | | [454] |
| Poliizobutilenă + stiren | ciclohexan/propanol | 25°C | [455] |
| Polimetilmetacrilat + acetat de vinil | acetonă, apă/metanol | | [456] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Poliacetat de vinil + metilmetacrilat | acetonă/metanol, apă | | [187] |
| Poliacetat de vinil + stiren | benzen/eter de petrol | | [453] |
| Polivinilbenzoat + metilmetacrilat | acetonă/metanol | | [457] |
| Polimetilmetacrilat + stiren | benzen, clorbenzen/metanol | | [186] |
| | benzen/metanol | | [453] |

**Fracționarea compușilor macromoleculari prin dizolvare succesivă: extracție directă, din film, din coacervat și pe coloană**

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | **POLIMERI SINTETICI** | | |
| Poliolefine cu greutate moleculară mică | — | | [458] |
| Poli-1-butenă | xilen/celosolv | | [134] |
| | ligroină/etanol | | [462] |
| Polietilenă | toluen | 50°C—80°C | [26], [142], [459], [460] |
| | xilen/celosolv | 127°C | [113], [114], [460], [173] |
| | xilen/*n*-butanol | 120°C | [102] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexa*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | xilen | | [461] |
| | xilen/etilcelosolv | 127°C | [111], [133] |
| | decalină/etilenglicol, *n*-hexanol | 139°C | [128] |
| | *p*-xilen | | [463] |
| | toluen/polietilenglicol | 80°C | [96], [463] |
| | xilen/trietilenglicol | | [95], [464] |
| Polipropilenă | *o*-diclorbenzen | | [91] |
| | xilen/polietilenglicol | | [91] |
| | xilen/celosolv | 165°C | [114] |
| | butilcelosolv/butilcarbitol | 165°C | [465] |
| | tetralină/*o*-dimetilftalat | 155°C | [129] |
| | *o*-diclorbenzen/metilcarbitol | 168°C | [129] |
| | hidrocarburi | | [466] |
| | izopropileter | | [110] |
| | alţi solvenţi | | [467] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | tetralină/dietilenglicol, monoetileter | | [468] |
| | tetralină/carbowax 200 | 140°C | [469] |
| | *n*-heptan | 99°C | [470] |
| | hidrocarburi/2-butoxietanol | | [115] |
| Poliacetat de vinil | acetat de metil/eter de petrol | | [93], [100] |
| | metilizobutilcetonă | | [471] |
| | acetonă | | [472] |
| Polialcool vinilic | apă/metanol | | [474] |
| | apă/*n*-propanol | | [101] |
| Policlorură de vinil | metilizobutilcetonă | | [471] |
| | tetrahidrofuran/apă | | [473] |
| Polifenoli | dioxan/apă | | [475] |
| Poli(amoniu-*p*-stiren sulfonat) | | | [476] |
| Poli-α-metilstiren | toluen/metanol | | [477] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Polistiren | benzen/metanol | | [478] |
| | toluen/butanol | | [478] |
| | cloroform/butanol | | [478] |
| | butanonă/butanol | | [478] |
| | butanonă/metanol | | [111] |
| | butanonă/etanol | | [479] |
| | alți solvenți | | [480] |
| Polivinilpirolidonă | apă/acizi organici | | [481] |
| Poliacrilonitril | DMF/heptan | | [482] |
| Polimetilmetacrilat | toluen/eter de petrol | | [483], [484] |
| | butanonă, etanol/ciclohexan | | [277] |
| Polihidroxieteri | cloroform/hexan | | [134] |
| Fenol + formaldehidă | etanol/soluție de săruri | | [485] |
| | benzen/acid acetic | | [487] |

Scanned with OKEN Scanner

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | alte sisteme | | [486] |
| Uree + formaldehidă | butanonă/metilbutil-cetonă, apă | | [488] |
| α, α'-Acid dibutilsebacic + hexandiol | benzen/metanol | | [291] |
| Acid sebacic + acid tartric + 1,6 - hexandiol, 1,10-decandiol | benzen/metanol | | [295], [296] |
| Acid tartric + hexandiol | benzen | | [489] |
| Toluendiizocianat + oxipropilenglicol | benzen/izooctan | | [135] |
| Polietilentereftalat | fenoltetracloretan/nonan | | [490] |
| | alte sisteme | | [491] |
| Alți poliesteri | | | [492] |
| Poli-ε-caprolactamă | fenol | | [493] |
| | fenol/etilenglicol, apă | | [90] |
| | alte sisteme | | [491] |
| Poli-γ-benzol-L-glutamat | acid formic, etanol | | [494] |

*(continuare) Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Siliconi | metanol/$CCl_4$ | | [495] |
| Derivați monoalilici | acetonă/etanol | | [496] |
| **POLIMERI NATURALI** | | | |
| Asfaltene | benzen | | [497] |
| Celuloză | cuen | | [498] |
| | cuoxam | | [499] — [502] |
| | alte sisteme | | [501], [503]—[507] |
| Nitrat de celuloză | metilacetat/etanol | | [508] |
| | etilacetat/etanol | | [509] |
| | alte sisteme | | [507], [510] |
| Gelatină | apă/etanol | | [375], [511] |
| Lignină sulfonată | apă/etanol | | [512] |
| | soluție apoasă NaCl/etanol | | [513] |
| Poliarabinoză | acetonă/eter de petrol | | [405] |
| Acid ribonucleic | soluție apoasă NaCl | | [514] |
| Cauciuc | eter | | [515] |

*(continuare)* *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | *n*-hexan | | [516] |
| | toluen/metanol | | [438] |
| | alte sisteme | | [419], [517] |
| Amidon | soluție NaOH/*n*-butanol | | [518] |
| | apă | | [519] |
| **COPOLIMERI** | | | |
| Acetaldehidă + propilen oxid | metanol/cloroform | | [520] |
| Butadien + stiren | benzen | | [521], [522] |
| Cauciuc + metilmetacrilat | eter de petrol/acetonă | | [524] |
| | acetonă | | [523] |

**Fracționarea polimerilor prin titrare, turbidimetrieă**

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| **POLIMERI SINTETICI** | | | |
| Poliacetat de vinil | acetonă/apă | | [525] |
| Policlorură de vinil | ciclohexanonă/heptan | | [162] |

(*continuare*) *Anexă*

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Poli-α-metilstiren | | | [526] |
| Polistiren | benzen/izopropanol | | [58], [529] |
| | benzen/metanol | | [159], [527], [528] |
| | butanonă/acetonă | | [527] |
| | butanonă/izopropanonă | | [346] |
| Polivinilpirolidonă | apă/soluție $Na_2SO_4$ | | [530], [346] , [450] |
| Polimetilmetacrilat | acetonă/apă | | [345] |
| Poli-ε-caprolactamă | *m*-crezol/ciclohexan | | [531] |
| **POLIMERI NATURALI** | | | |
| Acetat de celuloză | butanol, etanol/etanol | | [47] |
| Nitrat de celuloză | acetonă/metanol, apă | | [46] |
| **COPOLIMERI (bloc, grefați)** | | | |
| Etilenă + propilenă | heptan/*n*-propanol | | [56] |
| Acetat de celuloză + metilmetacrilat | acetonă/apă | | [343] |
| Polibutadien + stiren + epoxid | cloroform/metanol | | [344] |
| Polimetilmetacrilat + stiren | butanonă/izopropanol | | [347] |

(*continuare*) *Anexă*

**Fracționarea polimerilor prin metoda sumativă**

| Polimerul | Sistemul S/NS | Date suplimentare | Bibliografie |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Polistiren | benzen/metanol | | [151] |
| Polimetilmetacrilat | | | [532] |
| Acetat de celuloză | soluție NaOH/acetonă | | [70] |
| Nitrat de celuloză | acetonă/apă | | [533], [534] |

# BIBLIOGRAFIE


1. L. H. Cragg și H. Hammerschlag, Chem. Rev., **39**, 79 (1946).
2. H. Engler, Landenburg's Handwortbuch der Chemie, **5**, 479 (1877).
3. W. A. Caspari, J. Soc. Chem. Ind., **32**, 1041 (1913); cf. ref. 1.
4. G. M. Guzman, *Progress in High Polymers*, vol. I, Robb & Peaker, London, 1961, p. 115–144.
5. K. H. Meyer și R. Lühdemann, Helv. Chim. Acta, **18**, 307 (1935).

5a. K. H. Meyer, Z. phys. Chem., **44**, 383 (1939); Helv. Chim. Acta, **23**, 1063 (1940).

6. M. L. Huggins, J. Phys. Chem., **46**, 151 (1942).
7. M. L. Huggins, J. Phys. Colloid Chem., **52**, 248 (1948).
8. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1712 (1942).
9. M. L. Huggins, Ann. New York Acad. Sci., **41**, 1 (1942).
10. M. L. Huggins, J. Polymer Sci., **16**, 209 (1955).
11. M.L. Huggins, *Physical Chemistry of High Polymers*, John Willey & Sons, New York, 1958, cap. 6.
12. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942); ibid., **12**, 425 (1944).
13. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, cap. 12 și 13.
14. P. J. Flory și W. R. Krigbaum, Ann. Rev. Phys. Chem., **2**, 383 (1951).
15. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3535 (1964).
16. H. Bronsted, Z. phys. Chem. Bodenstain Festband, **1931**, 257.
17. G. V. Schultz, Z. phys. Chem., **A179**, 321 (1937).
18. G. V. Schultz, Z. phys. Chem., **B46**, 137 (1940).
19. G. V. Schultz, Z. phys. Chem., **B47**, 155 (1940).
20. R. L. Scott, J. Chem. Phys., **13**, 178 (1945).
21. R. L. Scott, Ind. Eng. Chem., **45**, 2534 (1953).
22. M. L. Huggins, *Polymer Fractionation*, Academic Press, New York, 1967, p. 29.
23. H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956, p. 221.
24. G. V. Schultz și B. Jirgenson, Z. phys. Chem **B46**, 155 (1940).
25. W. L. Moore, J. Polymer Sci., **5**, 91 (1950).
26. A. Nassini și C. Mussa, Makromol. Chem., **22**, 59 (1957).
27. F. Patat și G. Traxler, Makromol. Chem., **33**, 113 (1959).
28. F. Patat și K. Damaschke, Makromol. Chem., **33**, 131 (1959).
29. H. G. Elias, Makromol. Chem., **33**, 140 (1959).
30. M. J. R. Cantow, J. Polymer Sci., **29**, 127 (1958).
31. T. A. Ritscher și H. G. Elias, Makromol. Chem., **30**, 48 (1959).
32. B. Vollmert, Angew. Chem., **71**, 119 (1959).
33. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **17**, 303 (1949).
34. P. J. Flory și T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1904 (1951).
35. H. Okamoto, Rev. Electrical Com., **9**, nr. 1–2, (1961).
36. H. Okamoto, J. Polymer Sci., **41**, 535 (1959).
37. G. V. Schultz și A. Dinglinger, Z. phys. Chem., **B43**, 47 (1939).
38. J. Hengstenberg, Z. Electrochem., **60**, 245 (1956).
39. R. Koningsveld și A. J. Staverman, J. Polymer Sci., B, **4**, 759 (1966).
40. V. Desreux și A. Oth, Chem. Weekblad, **48**, 247 (1952).


Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 2

# FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN ADSORBȚIE SELECTIVĂ

Deseori se utilizează materiale adsorbante drept mijloc de purificare și separare a substanțelor sau amestecurilor lor. Spicuind doar cîteva din exemple, semnalăm purificarea hidrocarburilor [1] — [6], izolarea antibioticelor, separarea vitaminelor [7] și investigarea compoziției petrolului [1]. Domeniul de aplicare a acestor materiale este în continuă creștere, fapt dovedit de utilizarea lor în măsurarea potențialului de suprafață a metalelor [8] și, în sfîrșit, la separarea polimerilor omologi după greutatea moleculară.

Polimerii caracterizați prin repetarea în catenă a unității structurale prezintă, comparativ cu substanțele obișnuite, mai multe zone sensibile față de materialul adsorbant. Lungimea, forma și masa macromoleculei influențează direct comportarea acesteia în cîmpul supus influenței suprafeței solide adsorbante.

Dezvoltarea experimentală a metodelor de fracționare pe principiul adsorbției selective cunoaște două aspecte tehnice principale : direct (în pahar) și pe coloană.

Fracționarea pe coloană are caracter cromatografic, și, în consecință, o vom studia în capitolul privitor la această categorie de metode.

Adsorbția directă este un proces de reținere selectivă și discontinuă, în care separarea speciilor depinde atît de caracteristicile sistemului adsorbant-polimer-solvent, cît și de condițiile experimentale.

Dat fiind faptul că existența proceselor de adsorbție caracterizează orice contact între o suprafață solidă și soluția unui polimer, în ultima parte a acestui capitol vom arăta influența acestora asupra comportării generale a compușilor macromoleculari, atrăgînd totodată atenția asupra corecțiilor și precauțiilor experimentale care se impun pentru înlăturarea erorilor cauzate de fenomenele amintite.

Înțelegerea procesului de fracționare și aprecierea acestei metode în contextul celorlalte procedee de cercetare a polidispersiei polimerilor necesită mai întîi analiza mecanismului după care are loc adsorbția, iar apoi selectarea parametrilor optimi de fracționare.

Contactul dintre o fază lichidă multicomponentă și un material solid, adsorbant determină la interfață un proces de transport, care modifică

compoziția lichidului. Adsorbția este un fenomen reversibil, în care, după o perioadă de timp, se realizează starea de echilibru, caracterizată de compoziția constantă a fazei lichide. Practic, această stare se exprimă prin mărimea capacității de adsorbție selectivă $a$, care măsoară volumul unui component adsorbit selectiv raportat la unitatea de greutate a materialului adsorbant.

Matematic, valoarea lui $a$ este dată de relația

$$a = \frac{v}{m} \frac{x_0 - x}{1 - x}, \tag{2.1}$$

în care $v$ este volumul fazei lichide, $m$ greutatea adsorbantului, $x_0$ fracțiunea de volum a unui component în fază lichidă, $x$ fracțiunea de volum a aceluiași component în fază lichidă după stabilirea echilibrului de adsorbție.

Deoarece echilibrul se stabilește după un contact îndelungat între cele două faze, vom folosi notația $a_\infty$ pentru însemnarea cantității adsorbite atunci cînd nu se mai constată modificarea compoziției fazei lichide. *Reprezentarea lui* x *față de* a *la temperatură constantă formează izoterma de adsorbție.*

Cinetica procesului de adsorbție descrie, în funcție de timp, descreșterea fracțiunii de volum a unui component în faza lichidă. Considerînd $x_t$ valoarea acestei fracțiuni la timpul $t$, devine valabilă relația

$$E = \frac{x_0 - x_t}{x_0 - x_e}, \tag{2.2}$$

în care $E$ reprezintă starea sistemului la un moment dat, iar $x_e$ fracțiunea de volum a componentului considerat cînd sistemul este în stare de echilibru.

Variația lui $E$ cu timpul este redată corect de relația lui Wicke [9]:

$$E = 1 - \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} e^{-n^2 k t}\right], \tag{2.3}$$

în care $k = \frac{\pi}{R^2} D$ reprezintă constanta vitezei de adsorbție, $R$ raza particulelor sferice din care se consideră ipotetic că este format solvitul, iar $D$ coeficientul de difuzie.

Constanta vitezei de adsorbție este funcție de viscozitatea fluidului, temperatură, forma porilor adsorbantului, mărimea și aspectul particulelor constituente ale adsorbitului. Relația (2.3) își găsește aplicare în special pentru viteze de adsorbție mari [10].

Acumularea datelor experimentale [8], [11] — [36] privind fenomenul de adsorbție a depășit studiul teoretic al acestui proces. Ca urmare,

Scanned with OKEN Scanner

orice încercare de generalizare sau teoretizare a adsorbției macromoleculelor trebuie să permită interpretarea și justificarea următoarelor constatări experimentale [37] — [49]:

1) Cantitatea de polimer adsorbit pe unitatea de suprafață crește extrem de repede o dată cu concentrația solvitului. Această variație devine neînsemnată la un moment dat, după care majorarea ulterioară a conținutului de solvit în soluție nu va produce o modificare apreciabilă a numărului de lanțuri reținute pe suprafață [12], [13], [15], [16], [19] — [25], [50]. Dacă proba cercetată are greutate moleculară mare, aplatizarea curbei care reprezintă variația cantității de polimer adsorbit cu concentrația soluției are loc pe întreg domeniul studiat, deoarece intervalul de creștere rapidă a cantității de polimer adsorbit pe unitatea de suprafață se situează în afara limitelor sensibilității experimentale [22], [26], [28].

2) Adsorbția crește o dată cu greutatea moleculară în domeniul valorilor mici și mijlocii ale acesteia [12], [13], [15], [16], [19] — [21], [24], [25],[28] — [30]. Dependența pierde din intensitate o dată cu majorarea greutății moleculare și dispare în domeniul valorilor ei foarte mari [19], [20], [26], [29], [30].

3) Lanțul macromolecular este reținut pe suprafața adsorbită într-un număr mare de puncte, la nivelul cărora se realizează contactul direct polimer-suport. Numărul segmentelor prin care se fixează lanțul polimer pe suprafața adsorbantă depinde în mică măsură de greutatea moleculară [8], [24], [26], [29], [30].

4) Contactul lanțului polimer cu suportul activ se realizează prin secvențe scurte, separate de porțiuni mai lungi, care se află în întregime cuprinse în faza lichidă (fig. 2.1). Această configurație a lanțului adsorbit se sprijină pe constatarea experimentală că materialul adsorbant reține în două dimensiuni mult mai mult polimer decît permite suprafața lui.

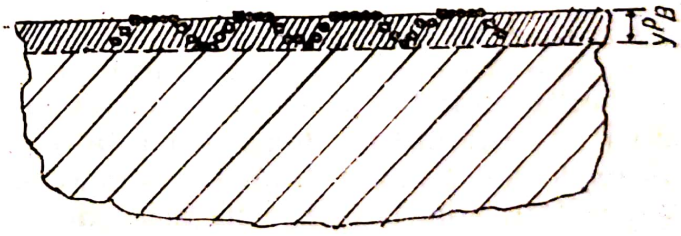


Fig. 2.1. — Reprezentarea schematică a unui lanț polimer adsorbit [51].

5) Energia de adsorbție are valoare mică, fapt dovedit de influența neînsemnată a temperaturii asupra cantității reținute [12], [13], [27] [28].

6) Solvenții slabi, spre deosebire de cei buni, favorizează procesul de adsorbție. În sistemele polimer-solvent bun, migrarea macromoleculelor spre suprafața activă este întîrziată de interacțiile de tip P—S. În același caz este posibilă reținerea preferențială a moleculelor solventului, fenomen care cauzează blocarea centrelor active ale suprafeței adsorbante.

7) Echilibrul de adsorbție se stabilește după o perioadă lungă de timp.

8) Faptul că desorbția este în multe cazuri greu de realizat, chiar cu solvenți buni și la temperatură înaltă, nu împiedică interpre-

tarea și generalizarea procesului de reținere cu ajutorul legilor termodinamicii.

9) Reprezentarea datelor experimentale la temperatură constantă permite obținerea unei izoterme de tip Langmuir.

Interpretarea efectului de fracționare, pe care-l manifestă suprafețele adsorbante asupra soluțiilor compușilor macromoleculari, depinde de modul în care se apreciază modificarea configurației lanțului aflat în apropierea materialului activ. Aceasta permite stabilirea legăturii dintre adsorbție și greutate moleculară, relație ce constituie principiul fracționării prin această metodă.

Teoretic, analiza modificărilor configurației lanțului polimer, aflat în apropierea suprafeței active, se realizează prin calcul statistic, acesta reprezentînd unicul mod de a considera toate formele posibile ale lanțului în condițiile impuse de procesul de adsorbție.

Frisch și colab. [13], [52], [53] — [55] determină modificarea configurației lanțului cînd macromolecula coexistă în soluție cu o suprafață activă. Interpretarea teoretică dată de Frisch și colab. se referă la numărul contactelor polimer-suprafață activă, la modul și condițiile în care se stabilește echilibrul termodinamic între aceste două faze. Sistemul polimer-solvent în contact cu suprafața activă conține un singur lanț macromolecular, fapt care imprimă un caracter de limită asupra tuturor rezultatelor obținute. Cu toate că ulterior autorii au completat [55] interpretarea termodinamică și au adus unele modificări principiale [56], [57], teoria lor suferă de două neajunsuri însemnate [38]: modul de descriere a macromoleculei singulare și omiterea formei ghemului polimer ca variabilă a calculului termodinamic.

Silberberg verifică și completează teoria lui Frisch în două lucrări [38], [51], care cuprind o descriere mai reală a acestui proces.

Lanțul polimer, la contactul cu interfața, este reținut nemijlocit numai în anumite porțiuni dispuse statistic între cele două capete. Astfel apar în structura lui două specii de segmente: prima, formată din unități intim legate de suprafață, și a doua, în care segmentele, situate în afara suprafeței, sînt cuprinse în întregime în solvent. Pe acestea din urmă, pentru evitarea confuziei, le vom denumi „Cute".

Presupunînd că prin adsorbție lanțul este împărțit în $m_i$ cute (formate din $i$ segmente) și în $\overline{m}_j$ porțiuni în contact direct cu suprafața (formate din $j$ segmente), variabilele $i$ și $j$ pot avea numai acele valori care respectă următoarele două condiții:

$$\sum i m_i + \sum j m_j = P, \tag{2.4}$$

$$\sum m_i = \sum \overline{m}_j. \tag{2.5}$$

Introducînd probabilitățile termodinamice $\omega_{(i)}$ și $\omega_{(j)}$ pentru existența celor două feluri de porțiuni, Silberberg calculează funcția de repartiție $Q$ valabilă pentru întregul sistem și apoi valorile pe care le capătă mări-

mile $i$, $j$, $m$ și $\overline{m}$ atunci cînd sistemul se află în stare de echilibru. Pe baza rezultatelor obținute, autorul ajunge la următoarele concluzii :

— structura și mărimea porțiunilor, în care este împărțită macromolecula la contactul cu adsorbantul, sînt determinate de natura și morfologia suprafeței și a lanțului polimer ;

— presupunînd lanțul liber legat format din segmente sensibile la fenomenul de adsorbție și suprafața suportului activă în totalitate, configurația macromoleculei va fi constituită în mare parte din porțiuni alipite de suprafață, în timp ce cutele vor fi scurte. Acest fenomen se petrece chiar dacă energia de adsorbție este mică. În aceste condiții, circa 70% din întreaga lungime a lanțului se află în contact direct cu suprafața ;

—polimerul adsorbit formează un strat bidimensional aflat în imediata vecinătate a suprafeței active. Folosirea modelului lanțului liber legat în interpretarea termodinamică a fenomenului adsorbției imprimă rezultatelor obținute caracterul ideal al ipotezelor utilizate în calculul inițial.

Trecerea la condițiile reale ne obligă să ținem seama de rotația împiedicată, care determină scăderea mobilității lanțului și, în consecință, este puțin probabil ca întreaga configurație să se transforme într-o suprafață suprapusă peste suportul activ. Ca urmare, lungimea cutelor va crește și va produce îngroșarea stratului adsorbit și majorarea limitei energetice a procesului de adsorbție.

Interesant de remarcat este faptul că segmentele terminale ale lanțului au tendința de a se așeza pe suprafața activă. Această comportare se manifestă și în polimerizarea la interfață, unde capătul macroradicalului crescător este situat la limita de separare a celor două straturi nemiscibile.

Concluziile rezultate din teoria lui Silberberg se deosebesc esențial de acelea obținute de Frisch și colab. prin raportul dintre numărul de segmente conținute în cute față de fracțiunea de segmente reținută pe suprafață. Datele experimentale recente arată că numărul segmentelor aflate pe suprafața activă este mare și independent de greutatea moleculară atît timp cît lungimea lanțului este mare.

Bazați pe materialul experimental existent [11], [12], [16], [58] — [73], vom analiza cîțiva din factorii caracteristici ai acestui proces de care depinde nemijlocit fracționarea polimerilor prin această metodă.

**Dependența adsorbției de greutatea moleculară.** În general, cantitatea de polimer adsorbită crește cu greutatea moleculară [13], și această dependență este mai accentuată în solvenții slabi. Valabilitatea acestei constatări este condiționată de aspectul suprafeței suportului. Prin adsorbția poliacetatului de vinil pe alumină se reține o cantitate mai însemnată din materialul polimer cu greutate moleculară mică. Acest fapt se explică prin posibilitatea de acces în porii de pe suprafața suportului a speciilor cu greutate moleculară mică. Influența greutății moleculare asupra pro-

Scanned with OKEN Scanner

cesului de adsorbție [13] depinde și de realizarea stării de echilibru a sistemului. Reținerea polimerului pe suport este sensibilă atît față de greutatea moleculară, cît și față de distribuția ei. Deosebirile constatate între comportarea la adsorbție a probelor fracționate și a celor nefracționate recomandă folosirea primelor în experiențele care urmăresc stabilirea parametrilor caracteristici fenomenului de adsorbție. Faptul că în multe cazuri cantitatea de polimer adsorbită scade o dată cu creșterea greutății moleculare [14], [15], [68], [69] este un fenomen caracteristic suportului, și nu compusului macromolecular.

Considerînd dependența adsorbției de greutatea moleculară, aplicarea relației (2.1) pentru calcularea cantității maxime de polimer adsorbit $a_\infty$ necesită noi interpretări teoretice. Presupunînd că $n$ macromolecule cu raza de girație $R$ acoperă o suprafață de suport $S = n\pi R^2$, rezultă:

$$a_\infty = \frac{1000\, MS}{\pi\, R^2\, N}\,, \tag{2.6}$$

în care $N$ este numărul lui Avogadro iar $M$ greutatea moleculară a polimerului.

Valorile experimentale determinate pentru $a_\infty$ depășesc cu mult (7—40 de ori) pe cele teoretice deduse din relația (2.6). Această nepotrivire necesită modificarea modelului folosit în raționamentele pe baza cărora s-a stabilit această relație. În consecință, s-au presupus forma elipsoidală a ghemului macromolecular în soluție și ancorarea lui la suportul activ pe direcția axei mari situate în acest caz perpendicular pe suprafață. Prin această modificare se realizează apropierea între valoarea lui $a_\infty$ calculată și cea determinată. Totuși diferențele sînt considerabile (vezi tabela 1) și nu pot fi explicate decît printr-un factor de compresiune intermolecular, ce apare la interfața suport-lichid.

*Tabela 1* [68]

| Solvent | Benzen | | | Cloroform | | | Dicloretan | | | Tetraclorură de carbon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polimer (poliacetat de vinil) | $[\eta]$ | $a_\infty$ (teor.) | $a_\infty$ (exp.) | $[\eta]$ | $a_\infty$ (teor.) | $a_\infty$ (exp.) | $[\eta]$ | $a_\infty$ (teor.) | $a_\infty$ (exp.) | $[\eta]$ | $a_\infty$ (teor.) | $a_\infty$ (exp.) |
| 2 | 314 | 0,044 | 0,698 | | | | 368 | 0,044 | 0,607 | 111 | 0,090 | 2,74 |
| 4 | | | | | | | | | | 65,5 | 0,068 | 2,18 |
| XYSG | 93,5 | 0,062 | 0,680 | 138 | 0,048 | 0,348 | 110 | 0,056 | 0,535 | 33,0 | 0,126 | 1,54 |
| XYHL | | | | | | | | | | 22,6 | 0,081 | 1,35 |

Relația (2.6) servește la interpretarea teoretică a dependenței fenomenului de adsorbție de greutatea moleculară. Introducînd în această relație valoarea lui $R^2 = K M^\beta$ ($\beta = 1$ pentru solvenți slabi și $\beta \to 1{,}4$ pentru cei buni [70] — [73]), obținem

$$a_\infty \sim \frac{1}{M^{\beta-1}} . \qquad (2.7)$$

Ecuația relevă independența adsorbției polimerilor față de greutatea moleculară cînd aceștia sînt dizolvați în solvenți slabi. În cazul sistemului P—S bun, cantitatea de polimer reținut descrește o dată cu creșterea greutății moleculare. Rezultatele experimentale arată, în cazul poliacetatului de vinil, că $a_\infty$ crește considerabil [73] o dată cu majorarea greutății lui moleculare, dacă polimerul este dizolvat în $CCl_4$ (solvent slab). Această dependență este mai puțin pronunțată dacă dizolvarea polimerului s-a efectuat în benzen (solvent bun). Nepotrivirea poate fi înlăturată prin introducerea în relația (2.7) a funcției $\Phi_{(M)}$ independentă de greutatea moleculară, care să reflecte deformația lanțului în timpul adsorbției. Considerînd $\Phi_{(M)} \sim M^{0,2}$, se obține o concordanță satisfăcătoare între rezultatele teoretice și cele experimentale. Astfel relația (2.7) devine

$$a_\infty \sim \frac{\Phi_{(M)}}{M^{\beta-1}} . \qquad (2.8)$$

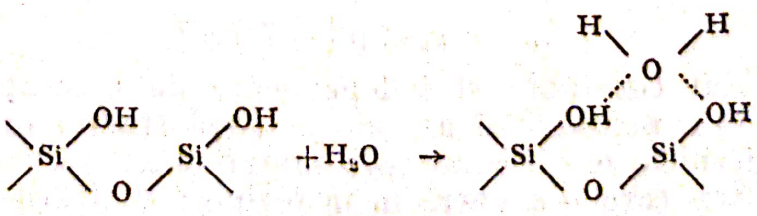
Generalizînd relația (2.8), dependența dintre cantitatea adsorbită $a_\infty$ și greutatea moleculară poate fi exprimată print-o ecuație de tipul

$$a_\infty = K M^a , \qquad (2.9)$$

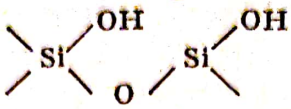
în care $0{,}1 \leqslant a \leqslant 0{,}5$. Relația (2.9) este valabilă numai cînd întreaga suprafață a suportului activ este acoperită cu un singur strat de polimer.

Posibilitatea de a obține produse macromoleculare cu structuri și compoziții chimice variate mărește complexitatea mecanismului adsorbției și implicit a legăturii dintre $a_\infty$ și $M$. În acest sens polidimetilsiloxanii (P.D.S.) constituie un exemplu [27] de modificare, determinată de structură, a comportării față de materialele adsorbante a polimerilor.

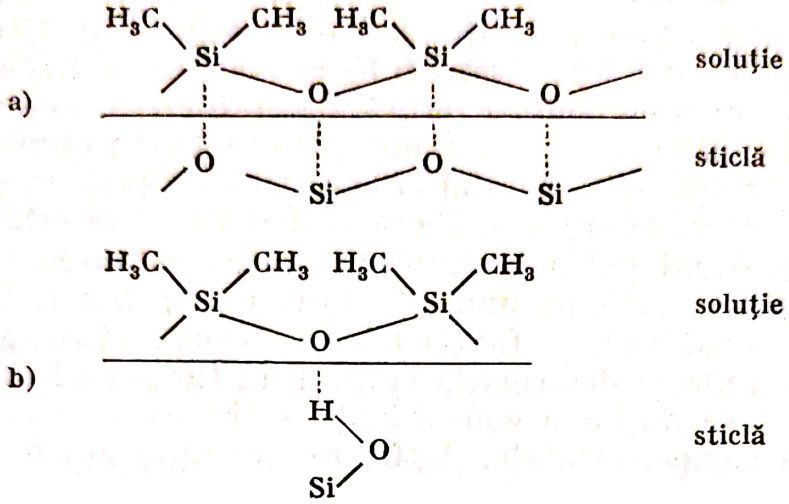
Adsorbția pe pulbere de sticlă Pyrex sau de fier a P.D.S. dizolvat în benzen este puternic influențată de urmele de apă existente în soluție. Prezența apei în sistemul P.D.S. — benzen — suport nu poate fi înlăturată prin uscarea soluției sau aparaturii. Influența apei asupra adsorbției se explică prin legăturile de hidrogen formate conform reacției:



Reprezentînd structura chimică a suportului prin formula



Reținerea apei este favorizată de concentrația mare a hidroxililor. În cazul P.D.S. reacția poate avea două aspecte:




Generalizarea dependenței între $a_\infty$ și $M$, obținută pe baza materialului experimental existent, conduce la stabilirea cîtorva modele ce permit aprecierea comportării polimerilor în timpul fracționării prin această metodă. Totodată concluziile desprinse din aspectul matematic al acestei dependențe se pot extinde și asupra modificărilor configurației lanțului polimer la contactul cu suprafața activă. Influența configurației lanțului adsorbit asupra relației între $a_\infty$ și $M$ are loc după următoarele reguli:

1) Dacă toate segmentele lanțului polimer sînt situate în planul suprafeței adsorbante, relația dintre cantitatea adsorbită și greutatea moleculară capătă forma $a_\infty \sim M^0$.

2) Ancorarea fiecărei specii moleculare pe suprafața solidă prin intermediul unui singur segment determină între aceleași mărimi relația $a_\infty \sim M$.

3) Dacă configurația ghemului macromolecular în soluție nu suferă modificări prin adsorbție, raza de girație rămîne de asemenea constantă sau se modifică proporțional cu cea inițială. În acest caz, $a_\infty \sim M/R^2$, iar $R^2 \sim M^{1+2\alpha}$ $(0 < \alpha < 0{,}1)$. În consecință, $a_\infty \sim M^{-2}$.

4) Prin întrepătrunderea, la interfață, a macromoleculelor se formează un strat uniform de polimer adsorbit. Numărul segmentelor ($\rho_x$) scade odată cu majorarea distanței față de suprafața activă, conform relației

$$\rho_{(x)} = \rho_0 \exp\left[-k_x^2/M\right], \qquad (2.10)$$

în care $\rho_0$ și $k$ sînt constante și independente de greutatea moleculară.

5) Adsorbția polimerului are loc în două stadii: primul stadiu în care macromoleculele se dirijează spre suprafața activă formînd în apropierea ei un strat care o acoperă în întregime; al doilea stadiu în care

cîteva din segmentele lanțului sînt adsorbite ; această etapă determină întrepătrunderea lanțurilor polimere [50]. Pe baza acestui model, $a_\infty \sim K_1 + K_2 M^b$.

Este interesant de remarcat asemănarea relației dintre $a_\infty$ și $M$ cu aceea dintre principalii parametri hidrodinamici ($[\eta]$, $D$ și $S$) și greutatea moleculară. Din această analogie rezultă că dependența dintre $a_\infty$, $[\eta]$, $D$, $S$ și $M$ este determinată de aceiași factori și influențată asemănător de caracteristicile structurii sau configurației lanțului macromolecular.

**Influența solventului asupra adsorbției compușilor macromoleculari.** Din relația dintre raza de girație și viscozitatea intrinsecă proprie polimerilor, considerînd ecuația (2.6), se deduce că produsul $a_\infty [\eta]^{2/3}$ este constant indiferent de solventul folosit. Această concluzie nu este verificată de datele experimentale datorită competiției dintre polimer și solvent în procesul de adsorbție. Păstrînd constant raportul adsorbant/polimer, din tabela 2 se vede influența solventului asupra puterii de reținere a suportului.

*Tabela 2 [66]*

**Adsorbția poliacetatului de vinil din soluția 0,5% în diferiți solvenți. Raportul adsorbant/polimer = 4/1: timp de contact = 25 ore: T° = 21°C**

| Solvent | Polimer adsorbit % |
|---|---|
| Cloroform | nu se adsoarbe |
| 1,2-Dicloretan | 4,2 |
| Tricloretan | 4,8 |
| Acetonă | 28,2 |
| Benzen | 10,6 |
| Toluen | 17,4 |
| Metanol | 42,1 |

Această comportare este cauzată, probabil, de faptul că solvenții buni eliberează mai greu, în comparație cu cei slabi, polimerul pentru a fi reținut de suportul activ.

**Influența raportului adsorbant/polimer.** Această mărime joacă un rol important în procesul de adsorbție, fapt evidențiat în tabela 3.

*Tabela 3 [66]*

**Adsorbția poliacetatului de vinil (0,5 g/100 ml acetonă): timp de contact = 24 ore: T° = 21°C**

| Greutatea adsorbantului/g | Adsorbant/ polimer | Polimer neadsorbant | |
|---|---|---|---|
| | | % | $GP^*$ |
| 1 | 2/1 | 82,8 | — |
| 2 | 4/1 | 72,5 | 62,23 |
| 5 | 10/1 | 43,6 | 68,54 |
| 10 | 20/1 | 26,0 | 70,58 |

*) G P inițial = 5486; G_P = M/86.

Determinarea condițiilor experimentale optime pentru realizarea adsorbției directe trebuie să țină seama, în afară de factorii amintiți, și de concentrația soluției inițiale, de variația cu timpul a vitezei de adsorbție și de temperatură.

**Eficiența fracționării.** Scopul principal al metodei de fracționare prin adsorbție este de a evalua sensibilitatea materialului adsorbant față de diferența în greutate moleculară a speciilor conținute de polimerul nefracționat.

Eficiența fracționării ($EF$) [66] se definește prin schimbarea gradului de polimerizare $GP$ a polimerului solvit raportată la cantitatea adsorbită.

$$EF = \left(\frac{\overline{GP_2} - \overline{GP_1}}{GP_1}\right)\left(\frac{W_1}{W_1 - W_2}\right), \tag{2.11}$$

în care $\overline{GP_2}$ și $\overline{GP_1}$ sînt gradele de polimerizare a polimerului rămas neadsorbit și, respectiv, a celui inițial; $W_1$ și $W_2$ reprezintă greutatea moleculară inițială și finală a polimerului rămas în soluție.

Influența raportului adsorbant/polimer și a temperaturii asupra eficienței fracționării, în cazul poliacetatului de celuloză, sînt date în figurile 2.2 și 2.3, din care reiese că raportul adsorbant/polimer afectează direct eficiența fracționării, în timp ce numai temperaturile foarte joase par să determine schimbări sensibile în evoluția separării.

**Reprezentarea datelor obținute prin fracționare.** Golub [65] a imaginat două procedee experimentale (vezi indexul) de realizare a adsorbției directe.

Bazat pe relația

$$[\eta]_{\text{nefract.}} = \sum_{i=1}^{n} [\eta]_i \, x_i, \tag{2.12}$$

autorul propune ecuația

$$[\eta]_{\text{inc.}} = \frac{x_j [\eta]_j - x_i [\eta]_i}{x_j - x_i}, \tag{2.13}$$

prin care se determină creșterea viscozității intrinseci a polimerului adsorbit $[\eta]_{\text{inc.}}$ între două adsorbții succesive. $[\eta]_i$ și $[\eta]_j$ reprezintă viscozitățile intrinseci ale polimerului adsorbit în două adsorbții succesive iar $x_i$ și $x_j$ fracțiunile în greutate. Relația (2.13) se aplică la procedeul într-o singură treaptă (vezi indexul).

Reprezentarea datelor obținute prin adsorbția multiplă se bazează pe caracterizarea fazei lichide. În acest caz,

$$[\eta]_{\text{ads.}\,j} = \frac{x_i [\eta]_i - x_j [\eta]_j}{x_i - x_j}. \tag{2.14}$$

în care $[\eta]_{\text{ads.}\,j}$ reprezintă viscozitatea adsorbitului corespunzătoare celei de-a $j$-a faze lichide, iar $x_i$ și $x_j$ fracțiunile în greutate ale polimerului rămas în faza lichidă după două adsorbții succesive.

Scanned with OKEN Scanner

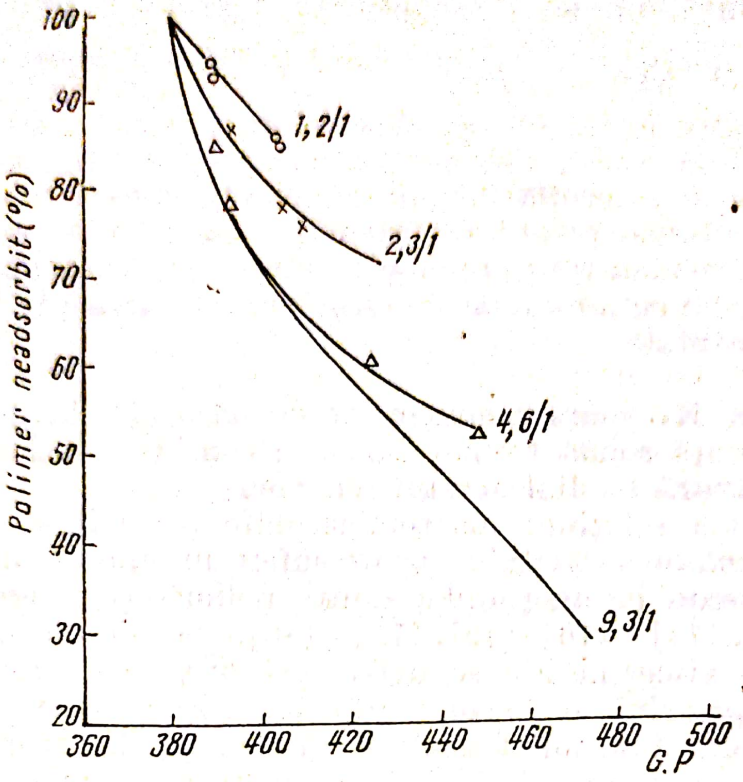



Fig. 2.2. — Influenţa raportului adsorbant/polimer asupra eficienţei fracţionării poliacetatului de vinil [66].

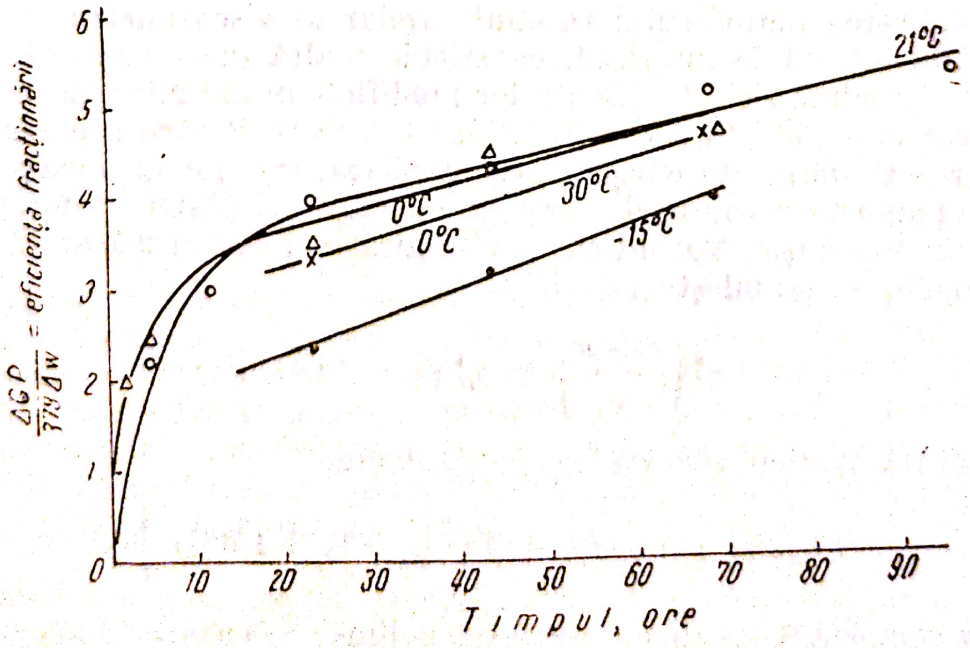



Fig. 2.3. — Influenţa temperaturii asupra eficienţei fracţionării poliacetatului de celuloză [66].

Curba integrală de distribuție se determină prin reprezentarea $\sum_1^m x_{ads.\,m}$ față de $[\eta]_{ads.\,m}$, în care $x_{ads.\,m}$ și $[\eta]_{ads.\,m}$ reprezintă fracțiunile de volum și viscozitatea intrinsecă a celui de-al $m$-lea adsorbit.

Un procedeu exact, însă mai laborios, a fost propus de Miller și Pacsu [70], care, după adsorbția directă succesivă, eluează separat porțiunile obținute. Rezultatele permit reprezentarea curbelor de distribuție.

Un alt procedeu [66] propune reprezentarea curbelor de distribuție printr-un polinom cu un număr de termeni care variază în funcție de condițiile experimentale.

**Concluzii.** Existența fenomenelor de adsorbție la interfața soluție polimeră-suprafață solidă trebuie luată în considerare chiar dacă scopul urmărit nu vizează studiul acestui fenomen.

Viscozitatea soluțiilor macromoleculare (ca mijloc de apreciere a greutății moleculare a solvitului) poate suferi, în anumite domenii de concentrație, influența interacțiunilor dintre polimer și peretele tubului capilar [23], [27], [74]—[76], [49], [77]—[80]. De obicei, concentrația soluției folosite în viscozimetrie se determină prin cîntărire însă, datorită adsorbției polimerului de către pereții capilarei și rezervorului viscozimetrului, conținutul de solvit scade și, în consecință, timpul de curgere se micșorează, determinînd valori scăzute pentru raportul $\eta_{sp}/c\,\%$. Abaterea de la realitate este cu atît mai mare cu cît concentrația soluției este mai mică. Mărimea acestei erori poate fi diminuată prin spălarea viscozimetrului cu soluție înainte de determinare sau printr-o pregătire specială a probei [23].

Micșorarea diametrului tubului capilar al viscozimetrului, datorită polimerului reținut la interfață, constituie o altă sursă de erori în determinările viscozimetrice. Existența lor modifică în mai mică măsură aspectul diagramei $\eta_{sp}/c\,\%$ față de $c\,\%$ [23], [81], [82]. Pentru a putea aprecia schimbarea timpului de curgere prin capilară, trebuie să presupunem că lanțurile polimere reținute de peretele capilarei își păstrează forma și volumul avut în soluție. Notînd cu $\eta_r^*$ viscozitatea relativă măsurată și cu $\eta_r$ pe cea reală, se stabilește relația

$$\eta_r = \eta_r^* \left(\frac{r-a}{r}\right)^4 = \eta_r^* (1 - 4a/r) + \cdots, \tag{2.15}$$

care, aplicată pentru raportul $\eta_{sp.}/c\,\%$, devine

$$\eta_{sp.}^*/c\,\% = \eta_{sp.}/c\,\% + 4a\,(\eta_{sp.}/c\,\% + 1/c\,\%)\,\frac{1}{r}\,, \tag{2.16}$$

în care $a$ reprezintă grosimea stratului polimer adsorbit, $r$ raza capilarei, iar $\eta_{sp.}^*/c\,\%$ și $\eta_{sp.}/c\,\%$ valoarea aparentă și respectiv reală a viscozității reduse.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o concentrație dată, valoarea lui $a$ poate fi presupusă constantă și pe baza ecuației (2.16), obținem o relație liniară între $\eta^*_{sp.}/c\,\%$ și $1/r$. În acest caz, prin determinarea viscozității la aceeași concentrație în capilare de diferite diametre și reprezentînd $\eta_{sp.}/c\,\%$ față de $1/r$, intercepția cu ordonata va da valoarea reală a lui $\eta_{sp.}/c\,\%$. Pentru $r = \infty$, polimerul reținut pe perete nu influențează timpul de curgere. Realizarea acestei corecții se face cu ajutorul unui viscozimetru special [23].

Procesele de adsorbție afectează și determinările experimentale ale mediei numerice a greutății moleculare prin presiunea osmotică [83]—[86]. Reținerea ireversibilă a polimerului de către membrană micșorează concentrația soluției și implicit înalțimea coloanei de lichid în capilara de măsurare a osmometrului. Spre a înlătura aceste erori, este indicată spălarea celulei osmometrice de cîteva ori cu soluția ce urmează să fie cercetată sau păstrarea cîteva ore a probei în contact direct cu membrana.

Cele spuse pînă acum creează o imagine a fenomenului de adsorbție a polimerilor pe suprafețe solide și a posibilității de utilizare a lui în fracționarea după greutatea moleculară.

Privită din punctul de vedere al eficienței, această metodă nu este avantajoasă, fapt din care decurge și numărul mic de lucrări apărute în această direcție. Totuși cunoașterea comportării la interfața suprafață solidă-soluție a macromoleculelor sau poliionilor [87] este necesară, deoarece permite înlăturarea unei categorii de erori din determinările experimentale care afectează direct principalele mijloace de investigare folosite în caracterizarea polimerilor

## INDEX EXPERIMEN A

Pentru realizarea adsorbției selective a cauciucului pe cărbune activ, Golub [65] propune un procedeu experimental și o metodă de calcul (vezi ec. (2.12) și (2.13)) care nu necesită efectuarea eluției polimerului reținut. Înlăturarea acestei etape din procesul de fracționare a fost cauzată de adsorbția ireversibilă constatată în unele sisteme polimer—suport activ—solvent. Folosirea rezultatelor pentru determinarea curbelor de distribuție se bazează pe măsurătorile viscozității și concentrației fazei lichide după fiecare etapă a procesului de adsorbție. Pentru fracționare, autorul propune două moduri de lucru: adsorbția într-o singură treaptă și adsorbția continuă.

**Adsorbția într-o singură treaptă.** Procedeul este oarecum analog cu metoda sumativă propusă de Spencer (vezi cap. 1). Cantități progresiv crescătoare de adsorbant se adaugă în 12 pahare care conțin același volum din soluția polimerului cercetat.

*Tehnica de lucru.* Proba dizolvată (soluție 0,25%) a fost repartizată în porțiuni de cîte 200 ml, într-un număr determinat (de ex. 12) de cuve centrifugale la care s-a adăugat adsorbant în cantități crescătoare de la 1—24 g (vezi tabela 4). Practica experimentală a arătat că adăugarea treptată a adsorbantului îmbunătățește calitatea rezultatelor fracționării. Fiecare cuvă conține în procent de 1% (raportat la volumul de soluție) fenil-α-naftalină ca antioxidant. După agitare (15 min) și centrifugare, faza lichidă este decantată și caracterizată prin concentrație și viscozitate. Pe baza acestor date se calculează curba de distribuție a polimerului, folosind metoda arătată în prima parte a acestui capitol.

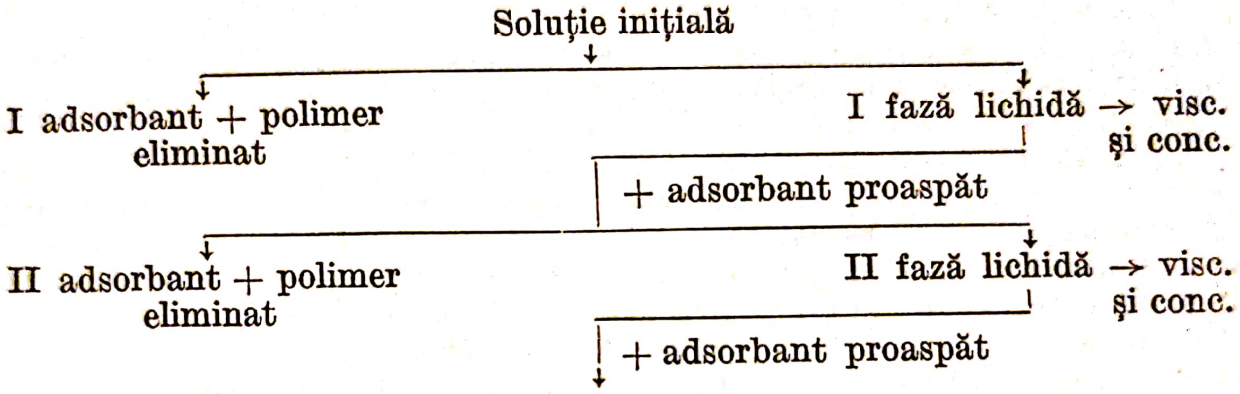
*Tabela 4 [65]*

| Nr. cuvei | Cantitatea de adsorbant adăugată/g | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | după 15 min | după 30 min | după 45 min | după 60 min | total |
| 1 | 1 | — | — | — | 1 |
| 2 | 2 | — | — | — | 2 |
| 3 | 3 | — | — | — | 3 |
| 4 | 4 | — | — | — | 4 |
| 5 | 4 | 2 | — | — | 6 |
| 6 | 4 | 4 | — | — | 8 |
| 7 | 4 | 4 | 2 | — | 10 |
| 8 | 4 | 4 | 4 | — | 12 |
| 9 | 4 | 4 | 4 | 3 | 15 |
| 10 | 4 | 4 | 5 | 5 | 18 |
| 11 | 5 | 5 | 5 | 6 | 21 |
| 12 | 5 | 6 | 6 | 7 | 24 |

**Adsorbția continuă.** Procedeul constă în contactul dintre soluția polimeră și materialul adsorbant, care după fiecare adsorbție se înlocuiește cu altul proaspăt. Ca rezultat (în cazul studiat de autor [65]), faza lichidă devine continuu mai bogată în specii înalt moleculare, în urma reținerii selective a lanțurilor cu greutate moleculară mică.

*Tehnica de lucru.* La peste 200 ml soluție 0,25% aflată într-o cuvă centrifugală se adaugă 2 g adsorbant și se agită 15 min după care se centrifughează pentru a obține o separare netă a fazelor. Lichidul se caracterizează prin concentrație și viscozitate, iar restul se reintroduce în altă cuvă, unde între timp s-au adăugat 2 g de adsorbant proaspăt. Operația se repetă de 4—5 ori. Cantitățile de soluție necesare determinării viscozimetrice și de concentrație, fiind eliminate din faza lichidă, influențează într-un mod neprevăzut evoluția procesului de reținere. Ca urmare, contribuția acestor cantități la viscozitatea și concentrația fazei lichide rezultate după treptele următoare ale adsorbției nu va putea

fi determinată. Această sursă de erori este mult micșorată dacă se majorează cantitatea de soluție luată în lucru (2000 ml). Schematic, procedeul continuu poate fi reprezentat astfel [65]:



CAPITOLUL 3

# FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN METODE CROMATOGRAFICE

Metodele de analiză şi caracterizare a polimerilor, în mare parte nespecifice chimiei macromoleculare, au devenit ineficiente şi lipsite de exactitatea necesară pentru investigarea noilor polimeri sintetizaţi. Perfecţionarea acestor metode şi imaginarea unor noi mijloace de cercetare a polimerilor au devenit un imperativ pentru cea de-a 6-a decadă a secolului nostru.

Metoda propusă de Baker şi Williams [1] a constituit, în momentul apariţiei sale, o soluţie a problemei determinării experimentale a polidispersiei polimerilor. În ce consta noutatea şi prin ce reprezenta un progres? Baker şi Williams au însumat cunoştinţele dobîndite în acest domeniu şi au utilizat, original, toţi parametrii experimentali în scopul obţinerii unei eficienţe sporite a separării. Principala modificare, care de fapt reprezintă şi caracteristica metodei, este folosirea simultană a gradientului de solvent şi temperatură. Dependenţa de temperatură a solubilităţii polimerilor constituie criteriul de separare în precipitarea succesivă prin răcire, titrare turbidimetrică prin scăderea temperaturii şi eluţia pe coloană la temperaturi progresiv crescătoare. În exemplele amintite, variaţia regimului caloric are loc succesiv sau în trepte, în timp ce Baker şi Williams supun coloana de fracţionare, pe întreaga ei lungime, la un gradient simultan şi continuu. În aceste condiţii, separarea speciilor moleculare componente ale polimerului cercetat devine un proces multistadial, cu caracter cromatografic.

Cromatografia, ca metodă fizico-chimică de analiză, nu a putut fi nici pînă astăzi definită complet [2]. Ea realizează separarea amestecurilor moleculare, lichide sau gazoase, în zone spaţiale distincte pe baza diferenţei între funcţiile de repartiţie a componenţilor amestecului între două faze (lichid-lichid, lichid-gel, gaz-lichid, lichid-suprafaţa unei substanţe solide). Separarea se repetă continuu în diferitele puncte ale fazei staţionare prin care trece amestecul ce trebuie analizat. Calitatea deosebită a cromatografiei este capacitatea ei de a selecta dintr-un amestec componenţi puţin deosebiţi în ceea ce priveşte structura lor moleculară.

Scanned with OKEN Scanner

## 3.1. MECANISMUL DE SEPARARE

Orice compus macromolecular, fiind un amestec de polimeri omologi, conține datorită distribuției greutății moleculare $10^2 - 10^4$ specii moleculare. Fiecare din ele reprezintă un component a cărui lungime constituie proprietatea fizică principală după care are loc procesul de fracționare. Datorită numărului mare de componenți, este fără sens să urmărim izolarea lor individuală. Practica experimentală permite doar separarea unor fracțiuni aproximativ omogene, în care abaterea de la medie a lungimii fiecărui lanț este mai mică în comparație cu aceea existentă în proba nefracționată. Eficiența fracționării este în general limitată de faptul că o creștere minimă a greutății moleculare aduce cu sine o modificare nesesizabilă experimental a principalelor proprietăți fizice ale lanțului polimer. Precizînd, este imposibil, pe baza diferenței de solubilitate, să separăm speciile cu gradul de polimerizare 1 000 de cele cu 1 001. Privită sub aspectul practic, această separare constituie doar un scop teoretic fără sens din punct de vedere experimental.

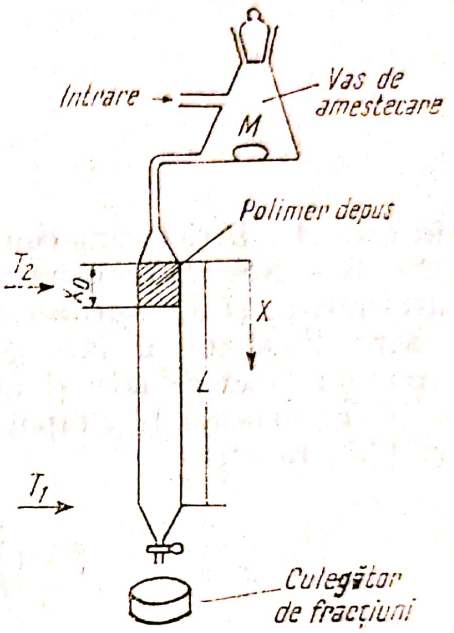



Fig. 3.1.— Schema unei coloane BW. $x_0$ — Lungimea zonei în care s-a depus inițial polimerul [3].

**Mecanismul propus de Schultz** [3]. Reprezentată schematic (fig. 3.1), instalația folosită de metoda Baker-Williams (BW) se compune din sistemul de obținere a gradientului de solvent, din coloana propriu-zisă înconjurată de o rezistență electrică care asigură regimul caloric și din culegătorul de fracțiuni.

În timpul fracționării, deplasarea fiecărei specii de-a lungul coloanei este formată, sub influența gradientului de temperatură, de precipitări și dizolvări succesive. Autorul stabilește mecanismul de separare prin această metodă pe baza relației empirice a punctului de precipitare $\gamma^*$ [5]

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P}, \tag{3.1}$$

în care $\alpha$ și $\beta$ sînt constante, prima dependentă, iar a doua independentă de temperatură, iar $P$ gradul de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentarea grafică a lui $\gamma^*$ față de $1/P$ la diferite temperaturi duce la obținerea unor linii drepte ale căror pante și intersecții cu ordonata constituie valorile lui $\beta$ și respectiv $\alpha$. După același autor,

$$\alpha = \frac{A(T)}{B} = \frac{A^* + C(T - T^*)}{B} \tag{3.2}$$

$$\beta = \frac{\ln \frac{\mu_g \varphi}{\mu_s}}{B}, \tag{3.3}$$

în care $A^*$, $B$ și $C$ sînt constante termodinamice caracteristice sistemului P — S — NS, $T$ temperatura în °C, $T^*$ temperatura de referință aleasă arbitrar, $\mu_g$ și $\mu_s$ cantitatea din speciile moleculare cu gradul de polimerizare $P$ aflată în faza gel și, respectiv, în soluție, $\varphi$ raportul dintre volumul fazei diluate și al fazei gel.

În general [4], raportul $\ln \mu_g \varphi / \mu_s$ are valoarea 3. Din relațiile (3.1) și (3.3) rezultă

$$\beta = \frac{3}{B} \quad \text{și} \quad \gamma^* = \frac{A(T)}{B} + \frac{3}{BP}. \tag{3.4}$$

Reprezentarea lui $\alpha$ față de temperatură este o dreaptă ale cărei intersecție și pantă reprezintă $\alpha^* = A^*/B$ și, respectiv, $K = C/B$.

Fracționarea prin metoda BW conține două etape distincte: formarea fazei gel în jurul particulei de suport urmată de separarea cromatografică a speciilor între cele două faze. Apariția fazei gel are loc cînd amestecul eluant, datorită compoziției sale, este capabil să dizolve prima cantitate de polimer. Micșorarea temperaturii în partea imediat inferioară a coloanei determină reprecipitarea solvitului sub formă de gel. Pe fiecare nivel al coloanei se stabilește un echilibru care determină repartiția dintre cele două faze a fiecărei specii moleculare. Inițial (fig. 3.1 și 3.2), fiecare specie se află răspîndită pe porțiunea $x_0$ în partea superioară a coloanei. O dată cu începerea separării cromatografice, determinată de gradientul de solvent și temperatură, are loc migrarea spre baza coloanei a polimerului. Deplasarea conține o succesiune de dizolvări și precipitări, cu alte cuvinte pe întreaga înălțime a coloanei orice specie moleculară trece de mai multe ori din faza gel în soluție și invers. Influența temperaturii asupra dependenței dintre lungimea lanțului și solubilitate determină ca fiecare specie să migreze dispersată pe o anumită porțiune din coloană (care inițial a fost $x_0$) cu o viteză caracteristică. Datorită gradientului de temperatură, frontul inferior al acestei porțiuni coboară mai încet. În consecință, apare un efect

Scanned with OKEN Scanner

de compresiune care se manifestă prin îngustarea continuă, de sus în jos, a domeniului de existență a fiecărei specii în coloană (fig. 3.2). Aceasta constituie de fapt cauza care determină, în anumite cazuri, majorarea eficienței fracționării prin această metodă. Bazat pe acest model al mecanismului de fracționare, Schultz [5] a dedus ecuația generală de transport

$$q\frac{\partial c_P}{\partial z} = -\frac{\partial(c_P \cdot g)}{\partial x}, \qquad (3.5)$$

în care $c_P$ reprezintă concentrația totală a unei specii moleculare cu gradul de polimerizare $P$ (pe care o vom denumi specia $P$) într-un volum infinitezimal $q\mathrm{d}x$, $z$ volumul de lichid consumat după timpul $t$, iar $g$ fracțiunea din specia $P$ aflată în faza de sol la înălțimea $x$ din coloană.

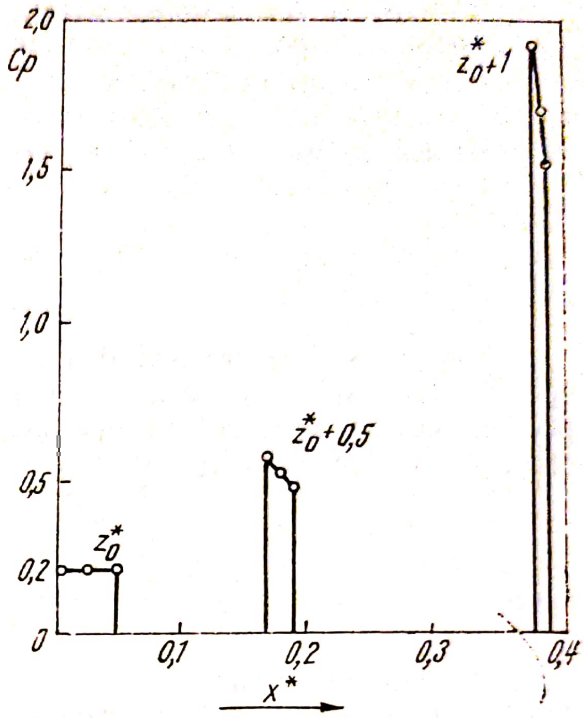



Fig. 3.2. — Trecerea unei specii moleculare cu gradul de polimerizare $P = 100$ prin coloană. La $z_0^*$ începe eluția acestei specii [3].

Ecuația (3.5) descrie variația concentrației speciei $P$ la un punct $x$ de pe înălțimea coloanei în funcție de volumul $z$ de lichid consumat. Rezolvarea ecuației necesită folosirea condițiilor-limită. Introducerea lor și normalizarea principalilor parametri ai coloanei ($x^* = x/L$; $z^* = z/V_m$ și $v^* = qL/V_m$; $V_m$ = volumul vasului de amestecare; $q$ = spațiul liber rămas în coloană după introducerea suportului; $L$ = lungimea coloanei) conduc la stabilirea pentru $g$ a unei relații explicite de forma

$$g = \frac{\varphi \exp\left[P(a - bx^* - c\cdot e^{-(z^* - v^*\cdot x^*)})\right]}{1 + \varphi \exp\left[P(a - bx^* - c\cdot e^{-(z^* - v^*\cdot x^*)})\right]}, \qquad (3.6)$$

în care $a = A^* + c(T_0 - T^*) - B\gamma_E$, (3.7)

$$b = c(T_0 - T_u), \qquad (3.8)$$

$$c = B(\gamma_A - \gamma_E), \qquad (3.8')$$

$T_0$ și $T_u$ sînt temperaturile de la vîrful și, respectiv, baza coloanei, iar $\gamma_A$ și $\gamma_B$ fracțiunile inițială și finală de NS în amestecul de eluție care în cele mai multe cazuri variază logaritmic.

Pentru o fracționare cromatografică, parametrii $a$, $b$ și $c$ trebuie să satisfacă următoarele condiții-limită :

— o specie moleculară $P$ ($P$ foarte mare) trebuie să părăsească coloana după un timp finit și după consumarea unui volum de lichid $Z_e^*$. În cazul cînd $P_{max} = \infty$, această condiție se exprimă prin relația

$$\frac{a-b}{c} = e^{-(z_e^* - v^*)}; \tag{3.9}$$

— momentul trecerii din faza gel în sol este caracteristic fiecărei specii. Greutățile moleculare mari încep să se deplaseze după trecerea prin coloană a unui volum de amestec eluant egal cu $Z_a^*$. Pentru $P_{max} = \infty$, condiția de trecere din gel în sol poate fi exprimată prin relația

$$\frac{a}{c} = e^{-z_a^*}; \tag{3.10}$$

— speciile cu greutate moleculară mică suferă de asemenea fracționarea, lucru evidențiat de relația

$$c - a \simeq \frac{\ln(0{,}1\,\varphi)}{P_{min}}, \tag{3.11}$$

în care $P_{min}$ reprezintă gradul de polimerizare a celor mai mici specii moleculare, care pot fi fracționate.

Lanțurile polimere cele mai scurte, conform ecuației de distribuție general-valabile în fracționare, se concentrează în faza sol și, în consecință, se deplasează mai repede spre baza coloanei.

Efectul de compresiune amintit, completat cu gradientul de solvent, determină eficiența metodei, care poate fi caracterizată de un coeficient de separare $\sigma_0$ dat de relația

$$\sigma_0 = \frac{1}{\Delta z_P^*} \cdot \frac{dz^*}{dP} = \frac{1}{\Delta z_P} \cdot \frac{dz}{dP}, \tag{3.12}$$

în care $z_P^*$ este volumul corespunzător porțiunii din înălțimea coloanei $x_P$ în care există specia $P$ la ieșirea din instalație ($x^* = 1$).

Procesul de fracționare real depinde însă și de stabilirea echilibrului termodinamic dintre sol și gel, care este condiționată de procesul de difuzie a macromoleculelor între cele două faze. Împiedicarea migrării speciilor dintr-o fază într-alta de către procesele de adsorbție polimer-suport sau de către forțele hidrodinamice determină perturbarea proce-

Scanned with OKEN Scanner

sului de fracționare. Aceste fenomene au ca urmare reținerea continuă pe suport a unor specii sau eliberarea lor după ce frontul specific acestei fracțiuni a depășit nivelul respectiv al coloanei. Aceste fenomene dau naștere la limitarea efectului de compresiune și, în consecință, la aspectul gaussian al diagramei de eluție a unei specii moleculare date. Competiția dintre tendința de îngustare a domeniului de existență a unei specii, o dată cu coborîrea ei prin coloană, și aceea de lărgire conduce în final la un echilibru. Considerînd acești factori, Schultz [3] stabilește relația

$$U = U' + \overline{U}_{fr.}(1 + U'), \tag{3.13}$$

unde $U$ reprezintă gradul de eterogenitate inițial al probei nefracționate, $\overline{U}_{fr.}$ gradul de eterogenitate mediu al fracțiunilor, iar $U'$ gradul de eterogenitate al probei calculat din neomogenitatea fiecărei fracțiuni.

Aplicarea teoriei lui Schultz la sistemul poli-γ-benzil-L-glutamat-diclormetan-metanol a condus la valori care corespund calculului teoretic [6].

*Mecanismul propus de Caplan* [7]. Interpretarea metodei BW în termeni cromatografici este complicată de lipsa unei relații echivalente cu o izotermă impusă de faptul că faza concentrată este considerată în echilibru cu faza mobilă la o temperatură dată. Rezolvarea acestei probleme este posibilă numai în cazul polimerilor amorfi cu ajutorul unor raționamente aproximative. Pentru sistemele P — S diagrama de fază este o curbă binodială asimetrică ale cărei puncte critice sînt foarte apropiate de ordonata [8], [9] solventului. Dacă folosim doi solvenți, punctul critic se situează la concentrații de polimer mai mici decît acelea corespunzătoare maximului curbei binodiale. Drept urmare, prin răcirea unei soluții polimere, conform diagramei de fază, va precipita o cantitate mică de gel în echilibru cu un volum mare de solvent pur. Presupunînd că în coloana BW există în orice zonă o soluție diluată, a cărei compoziție nu diferă mult de cea critică, o dată cu pătrunderea în zonele inferioare ale coloanei, precipitarea va avea loc la o temperatură apropiată de cea critică. Considerînd o specie moleculară cu lungimea lanțului infinită, această temperatură de precipitare este identică cu temperatura θ a lui Flory. Prin curgerea fazei mobile, puterea de dizolvare a eluantului crește și produce trecerea în soluție a unei noi cantități de gel; totodată, la același nivel al coloanei are loc reprecipitarea altei faze concentrate. Din această descriere reiese că orice specie moleculară traversează coloana la temperatura critică corespunzătoare compoziției fazei mobile. Volumul de lichid conținut de coloană la un moment dat este mic în comparație cu cel necesar pentru epuizarea întregului gradient de solvent, astfel că diferența dintre compoziția fazei mobile la cele două extremități ale coloanei este mică. Faptul că faza mobilă este foarte apropiată de starea critică determină ca fracțiunile obținute să poată fi ușor precipitate la ieșirea din coloană. În raționamentul care urmează



Scanned with OKEN Scanner

vom considera o singură specie moleculară, iar simbolurile folosite au următoarele sensuri :

$a$ — volum interstițial/unitate de lungime,
$M$ — greutatea moleculară a speciei,
$V$ — volumul de solvent, considerat în orice moment, care intră în coloană sau traversează o anumită secțiune a sa,
$G$ — volumul vasului de amestecare,
$x$ — distanța de la vîrful coloanei,
$x_c = x_c(M, V)$ — distanța dintre zona critică și vîrful coloanei,
$l$ — lungimea coloanei,
$T_1$ — temperatura la vîrful coloanei,
$T_2$ — temperatura la baza coloanei,
$T_c = T_c(M, V)$ — temperatura zonei critice,
$\sigma, \tau$ — parametri termodinamici care caracterizează sistemul S — NS folosit.

Este necesar, înainte de a expune mecanismul propus, să accentuăm că, o dată eliberată din edificiul semisolid al filmului depus, orice specie polimeră va suferi procesul cromatografic în funcție de compoziția eluantului și de temperatura coloanei. Din această cauză, alegerea sistemului S — NS și a intervalului de temperatură trebuie făcută cu mare atenție. Contrar, este posibil ca eluantul să dizolve o cantitate din probă, pe care, datorită condițiilor nepotrivite și implicit îndepărtării de starea critică, să o transporte pe o distanță mare de-a lungul coloanei, fără ca să intervină succesiunea de precipitări și dizolvări.

Presupunînd stratul polimer depus inițial foarte subțire și volumul lui mic comparativ cu cel al lichidului interstițial, echilibrul gel-lichid se stabilește instantaneu. În acest caz este valabilă relația

$$x_c = \frac{l}{T_1 - T_2}(T_1 - T_c). \tag{3.14}$$

Sistemul ternar P—S—NS poate fi privit ca binar dacă îndepărtarea de starea critică nu este mare. Astfel putem considera, fără să ne abatem de la realitate, că amestecul S — NS reprezintă un lichid cu proprietăți intermediare față de cei doi componenți. Ca urmare, faza mobilă, care traversează coloana, este compusă dintr-o serie de solvenți ce au temperatura $\theta$ din ce în ce mai mică. Această presupunere este posibilă, deoarece la punctul critic relațiile termodinamice pentru sistemul binar sînt valabile și pentru cel ternar. În aceste condiții, $T_c$ este dată de relația

$$\chi_c = \frac{1}{2} - \psi + \frac{\psi\theta}{T_c}, \tag{3.15}$$

în care $\chi_c$ este valoarea critică a constantei de interacțiune P — S, iar $\psi$ reprezintă parametrul entropic. Din relațiile (3.14) și (3.15) rezultă

$$x_c = \frac{l}{T_1 - T_2}\left[T_1 - \frac{\theta}{1 + \left(\chi_c - \frac{1}{2}\right)/\psi}\right]. \tag{3.16}$$

Este știut că $\chi_c$ mai poate fi obținut din ecuația

$$\chi_c = \frac{1}{2}(1 + m^{1/2})^2, \tag{3.17}$$

în care $m$ este raportul volumelor molare ale polimerului și solventului. Dacă $m$ este mare, numitorul termenului al doilea din ecuația (3.16) se poate scrie: $1 + \rho^{1/2}/\psi M^{1/2}$, în care $\rho$ este raportul volumului molar al solventului față de volumul specific al polimerului. Valoarea $\rho^{1/2}$ nu suferă modificări mari în timpul trecerii speciei polimere considerate de-a lungul coloanei. Variația lui $\psi$ poate fi ușor apreciată și, conform teoriei rețelei a soluțiilor polimere, este independentă de sistemul S —N S. De aceea, în cele ce urmează o vom considera constantă.

Aprecierea evoluției procesului cromatografic în coloană BW necesită o expresie a variației lui $\theta$ față de $V$ în orice punct $x$ de pe coloană. Deoarece nu se cunoaște relația dintre $\theta$ și $v_1$ — fracțiunea de volum a solventului din amestecul de S — NS, vom presupune valabilă următoarea relație [10]:

$$T = A - Bv_1. \tag{3.18}$$

În cazul temperaturii $\theta$, relația de mai sus devine

$$\theta = (\tau + \sigma) - \sigma v_1, \tag{3.19}$$

în care $\tau$ este valoarea temperaturii $\theta$ pentru sistemul P — S pur, iar $\sigma + \tau$ valoarea temperaturii $\theta$ pentru sistemul P — S — NS.

Dacă gradientul de solvent se obține cu ajutorul unei instalații în care vasul de amestecare are volum constant, valoarea lui $v_1$ se obține din relația

$$v_1 = 1 - e^{-(V - ax)/G}. \tag{3.20}$$

Din relațiile (3.19) și (3.20) rezultă

$$\theta = \tau + \sigma e^{-(V - ax)/G}. \tag{3.21}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $V \gg ax$, ultimul termen se neglijează și ecuația (3.16) devine

$$x_c = \frac{l}{T_1 - T_2}\left[T_1 - \frac{\tau + \sigma e^{-V/G}}{1 + kM^{-1/2}}\right]. \qquad (3.22)$$

Această relație arată că, o dată cu creșterea lui $V$, majorarea lui $M$ este mai mică, presupunînd creșterea concomitentă a lui $x_c$. Relația (3.22) descrie extracția unei singure specii însă, prin generalizare, la o probă polidispersă se ajunge la ecuația care determină greutatea moleculară $M$ a solvitului aflat în efluient.

$$M = \left[\frac{kT_2}{\sigma e^{-V/G} + \tau - T_2}\right]. \qquad (3.23)$$

Din relația (3.22) se pot deosebi două cazuri principale:

I) $x_c > l$ dacă $T_2 > \dfrac{\tau}{1 + kM^{-1/2}}$ și

II) $T_1 < \dfrac{\tau + \sigma}{1 + kM^{-1/2}}$.

Situația reprezentată de a doua expresie corespunde în practica experimentală cu imposibilitatea eluării probei, datorită incapacității fazei lichide de a transporta selectiv speciile moleculare conținute în polimer. Din relația (3.23) se desprinde concluzia că lanțurile infinit lungi vor putea fi eluate de volume relativ mici de amestec dacă $T_2 > \tau$. Pentru polimerii cu greutate moleculară mijlocie $T_2$ poate fi ceva mai mic decît $\tau$, fapt care satisface prima condiție; în acest caz, ecuația (3.23) prezintă un punct de inflexiune la o valoare finită a lui $M$ dată de relația

$$M_{\text{infl.}} = \left[\frac{2k\,T_2}{3(\tau - T_2)}\right]^2; \quad V_{\text{infl.}} = G \ln \frac{2\sigma}{\tau - T_2}. \qquad (3.24)$$

Valoarea $M_{\text{infl.}}$ reprezintă 4/9 din mărimea maximă a greutății moleculare ce poate fi eluată, fapt care determină micșorarea sensibilității metodei în ultima parte a procesului. De asemenea, în timpul separării speciilor cu greutate moleculară foarte mare, raportul $dM/dV$ se micșorează. Din examinarea curbei $M = f(v)$ se constată că majo-

rarea pantei determină scăderea eficienței metodei. Stabilite prin calcul relațiile (3.25) și (3.26) arată că $\tau = T_2$ cînd $M_{infl.} = \alpha$.

$$\left(\frac{dM}{dV}\right)_{V=0} = \frac{2\sigma (kT_2)^2,}{G(\sigma + \tau - T_2)^3}, \tag{3.25}$$

$$\left(\frac{dM}{dV}\right)_{infl.} = \frac{8}{27} G \left(\frac{kT_2}{\tau - T_2}\right)^2. \tag{3.26}$$

De asemenea, panta curbei, care reprezintă $M = f(v)$, este infinită atunci cînd $V = V_\infty = G \ln \frac{T}{T_2 - \tau}$ sau $T_2 > \tau$. Mărimea $V_{infl.}$ reprezintă volumul de eluant necesar pentru a separa o fracțiune în care se află specia moleculară cu grad de polimerizare infint.

Dacă se folosește un gradient de solvent liniar, $v_1 = V/G_{lim.}$ ($G_{lim.}$ este volumul necesar pentru ca în vasul de amestecare să avem solvent pur), iar relațiile (3.23), (3.25) și (3.26) devin

$$M = \left[\frac{k\, T_2}{\sigma(1 - V/G_{lim.}) + \tau - T_2}\right]^2, \tag{3.27}$$

$$\left(\frac{dM}{dV}\right)_{V=0} = \frac{2\sigma(kT_2)^2}{G_{lim.}(\sigma + \tau - T_2)}; \quad \left(\frac{dM}{dV}\right)_{V=G_{lim.}} = \frac{2\sigma(kT_2)^2}{G_{lim.}(\tau - T_2)^3}. \tag{3.28}$$

Din aceste relații rezultă că pentru $M = \infty$ $T_2 = \tau$, iar dacă $T_2 > \tau$, devine valabilă relația

$$V = V_\infty = G_{lim.}\left(1 - \frac{T_2 - \tau}{\sigma}\right). \tag{3.29}$$

Constatăm, spre deosebire de gradientul exponențial, că, în cazul variației liniare a compoziției amestecului de eluție pentru $T_2 < \tau$, nu apare punctul de inflexiune și eficiența separării se păstrează dacă materialul polimer rămas în coloană este solubil în condițiile experimentale alese. Totuși, folosind gradientul liniar, sensibilitatea metodei este mai mică decît la punctul de inflexiune, care apare la variația exponențială, datorită factorului $2\sigma$ de la numărătorul relației (3.28).

În figura 3.3 se compară cele două gradiente pentru $G = 100$ ml, $\tau = 200°K$ și $\sigma = 5000$.

Scanned with OKEN Scanner

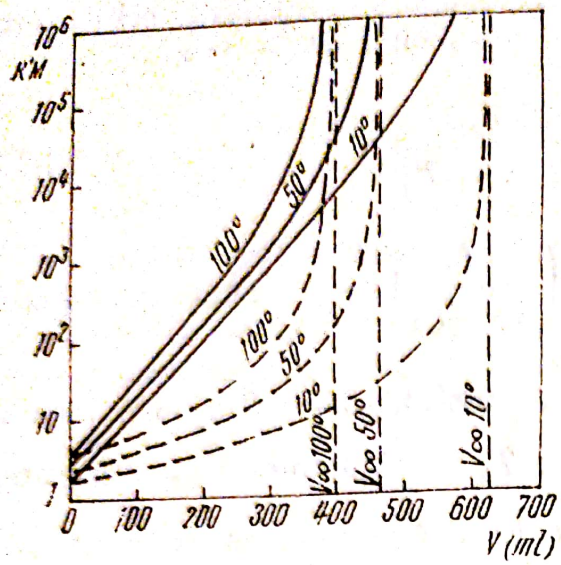



Fig. 3.3.— Compararea celor două gradiente în condițiile menționate în text. $K'$ este o constantă caracteristică sistemului, iar temperaturile se referă la valorile $T - \tau$ [11]. Gradientul: ——— exponențial; — — liniar.

Cu tot caracterul semiempiric al raționamentului lui Caplan, mecanismul propus completează descrierea procesului de separare prin precipitare cromatografică. Sesizarea importanței temperaturii $\theta$ și a condițiilor critice în timpul fracționării facilitează aprecierea termodinamică a fenomenelor care au loc la interfața gel-fază mobilă.

După cunoașterea mecanismului de separare al metodei BW, considerăm nepotrivită denumirea acordată chiar de autori [1] ca „o formă de cristalizare cromatografică". Aceasta cu atît mai mult cu cît polistirenul cercetat de ei nu poate precipita decît sub formă amorfă. În aceeași categorie intră și denumirile „eluție cromatografică" și „dizolvare cromatografică". Este recomandabil termenul de „precipitare cromatografică" [7] care în prezent este utilizat în majoritatea lucrărilor de specialitate.

## 3.2. FACTORII CARACTERISTICI AI METODEI BAKER-WILLIAMS

### 3.2.1. CONCENTRAȚIA MAXIMĂ $C_{max}$ A FRACȚIUNII CU CEA MAI MARE GREUTATE

Pepper și Rutherford [12] au arătat că într-o separare prin metoda BW, $C_{max}$ a fracțiunii cu cea mai mare greutate condiționează eficiența fracționării. Pentru claritate vom considera un exemplu în care s-au fracționat 5 probe de polistiren ale căror caracteristici sînt date în tabela 1 [13].

*Tabela 1* [13]

| Proba | $M_v \cdot 10^{-6}$ | $M_{max} \cdot 10^{-6}$ | $C_{max}$ | $C_{max} \cdot M_{max}^{1/2}$ | $V$ cm³ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,30 | 0,59 | 0,45 | 3,4 | 220 |
| 2 | 0,50 | 0,94 | 0,38 | 3,7 | 250 |
| 3 | 0,87 | 1,63 | 0,28 | 3,6 | 500 |
| 4 | 3,80 | 5,70 | 0,10 | 2,5 | 2000 |
| 5 | 5,00 | 7,60 | 0,11 | 2,9 | 2000 |

Scanned with OKEN Scanner

Coloanele a 2-a și a 3-a ale acestei tabele cuprind concentrația $C_{max}$ și greutatea moleculară $M_{max}$ ale fracțiunilor cu cea mai mare greutate. Coloana a 6-a conține volumul vasului de amestecare folosit în fiecare experiment. În toate cazurile, fracționarea a reușit, cu excepția probei a 3-a, la care a fost necesară o scădere a lui $C_{max}$ cu 20 — 30%; aceasta s-a făcut prin micșorarea probei s-au prin mărirea volumului vasului de amestecare. Din aceeași tabelă rezultă dependența lui $C_{max}$ de greutatea moleculară a probei nefracționate. Corelația dintre $C_{max}$, $M_{max}$ și aspectul general al rezultatelor fracționării este direct influențată de greutatea moleculară a probei nefracționate. Pentru polimerii cu greutate moleculară mare, dacă $C_{max}$ depășește o anumită valoare, calitatea rezultatelor fracționării scade brusc, imediat după separarea fracțiunii cu greutate maximă. Acest efect este mult atenuat pentru compușii macromoleculari cu greutate moleculară mai mică. Flory [8] a sugerat că maximul concentrației, admis pentru a realiza o fracționare eficientă, trebuie să fie proporțional cu $M^{-1/2}$. Această legătură derivă din dependența de greutatea moleculară a concentrației critice la separarea fazelor în sistemul P — S. Valoarea aproximativ constantă a produsului $C_{max} \cdot M_{max}^{-1/2}$ nu trebuie privită sub aspect cantitativ, deoarece determinarea lui $C_{max}$ în exemplele considerate nu s-a făcut cu exactitate.

Ultima coloană a tabelei 1 relevă o altă caracteristică importantă a acestei metode. Volumul de eluant necesar pentru realizarea unei bune fracționări depinde în mare măsură de polidispersia polimerului luat în lucru. *O probă mai omogenă va necesita un volum de eluant mai mare pentru a menține $C_{max}$ sub valoarea critică.*

### 3.2.2. GRADIENTUL DE TEMPERATURĂ

Polistirenul reprezintă, datorită proprietăților sale, produsul indicat pentru încercarea metodelor noi de fracționare. Caracterul amorf, lipsa structurilor supramoleculare și capacitatea sa de dizolvare într-o gamă variată de sisteme S — NS reprezintă factorii care-l recomandă în acest sens. Valabilitatea unei noi metode de fracționare trebuie apreciată prin rezultatele obținute de la o gamă cît mai mare de produse macromoleculare și prin încercarea eficacității ei în diverse condiții experimentale.

Folosirea precipitării cromatografice la fracționarea polimerilor cristalini cu greutate moleculară mare a pus sub semn de întrebare contribuția gradientului de temperatură la majorarea eficienței metodei. Problema prezintă și un aspect economic, pentru că menținerea coloanei sub un regim caloric special necesită aparatură complicată și costisitoare. Drept urmare, atenția cercetătorilor s-a îndreptat spre determinarea ponderii gradientului de temperatură în fracționare. Această analiză duce inevitabil la compararea metodei BW cu cea a lui Desreux, care se deosebește de prima prin gradientul de temperatură. Date fiind complexitatea

și multitudinea aspectelor conținute de această problemă, considerăm folositoare expunerea cîtorva exemple cu scopul de a ajuta pe cei interesați în alegerea condițiilor optime de determinare a polidispersiei polimerilor.

Schneider [14] a încercat să determine efectul gradientului de temperatură asupra eficienței fracționării. Testul s-a realizat pe 3 probe de polistiren, dintre care una cu greutate moleculară mijlocie ($\overline{M}_v = 5.10^5$) și două (notate cu *A* și *B*) cu greutate moleculară mare ($\overline{M}_v = 3{,}8.10^6$ și $\overline{M}_v = 5.10^6$). Toți polimerii au fost fracționați prin eluție pe coloană și precipitare cromatografică. Probele au fost depuse neselectiv pe suport, eluția s-a făcut la 15° C, iar gradientul de temperatură a cuprins domeniul de la 10° C pînă la 60° C.

**Fracționarea prin precipitare cromatografică a probei cu greutate moleculară mijlocie.** Condițiile de lucru și rezultatele obținute sînt date în tabela 2 și, respectiv, figura 3.4. Numerele din dreapta diagramei indică

*Tabela 2 [14]*

**Condițiile fracționării polistirenului cu greutate moleculară mijlocie prin metoda BW[a)]**

| Proba | Greutatea probei g. | Volumul vasului de amestecare $cm^3$ | Conc. solvent (metil-etil cetonă) în vasul de amestecare | $M.10^6$ pentru cea mai mare fracțiune | $C.M^{1/2}$ [b)] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,8 | 300 | 100 | 1,36 | 4,4 |
| 2 | 0,4 | 300 | 100 | 1,55 | 3,7 |
| 3 | 0,8 | 550 | 100 | 1,48 | 4,5 |
| 4 | 0,8 | 300 | 90[c)] | 1,70 | 4,1 |
| 5 | 0,8 | 300 | 90[d)] | 1,90 | 1,7 |

a) Condiții generale: 0,4 g polimer depus pe 30 g suport și 0,8 g polimer depus pe 60g suport; viteza maximă de curgere 30–40 $cm^3$/oră.

b) Valoarea maximă a lui *C*% pentru fracțiunea cu greutatea cea mai mare și rădăcina pătrată din greutatea ei moleculară.

c) 10 % alcool etilic absolut.

d) 10 % alcool etilic 95%.

proba, iar pentru claritate fiecare curbă a fost deplasată cu 0,2 unități. Curba *2*, reprezentată în toate cazurile prin linie plină, a fost considerată ca referință, deoarece în aceste condiții s-au obținut rezultatele cele mai bune. Punctele reprezentate pe curbele *1* și *2* (fig. 3.4) arată influența mărimii probei asupra rezultatelor fracționării. În cazul cînd s-au luat în lucru 0,4 g polimer (curba *2*), fracționarea a fost completă, ultima porțiune separată avînd $M_v = 1{,}55.10^6$. Prin dublarea cantității de polimer (0,8 g, punctele de pe curba *1*), fracțiunile care se abat de la referință reprezintă circa 60% din cantitatea luată în lucru. Cu toate că pentru fracțiunile deplasate greutatea moleculară continuă să crească, diferențierea

este mai mică, iar ultimile patru (circa 12% din probă) au aceeași greutate moleculară ($1{,}35.10^6$). Deoarece aceste două experiențe arată doar influența cantității luate în lucru asupra fracționării, în tabela 3 prezentăm în amănunt rezultatele obținute. Faptul cel mai important care reiese din aceste date este că pînă la 60% din probă curba integrală obținută în cele două cazuri (0,4 și 0,8 g) este formată din fracțiuni cu aceeași greutate molecu-

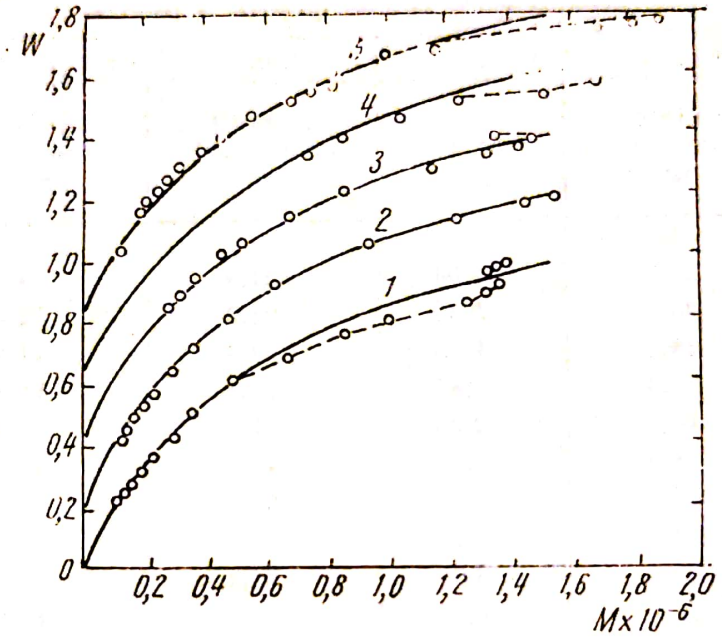



Fig. 3.4. — Fracționarea prin precipitarea cromatografică a polistirenului cu greutate moleculară mijlocie, în condițiile arătate în tabela 2 [12].

lară. Greutatea fiecărei fracțiuni separate din proba de 0,8 g este de două ori mai mare decît aceea corespunzătoare celei de 0,4 g. Peste această limită asemănarea dintre aceste două experiențe dispare, rezultatele obținute pentru proba de 0,4 g manifestînd o superioritate calitativă evidentă. Aceasta își găsește explicația în faptul că greutatea fracțiunilor separate crește prea repede față de variația compoziției amestecului eluant. Micșorarea concentrației fracțiunilor se realizează prin majorarea volumului vasului de amestecare sau prin introducerea în rezervorul de solvent a unui amestec de S — NS. Dublarea volumului vasului de amestecare determină, ca orice modificare în compoziția eluantului, să fie nevoie de trecerea prin coloană a unei cantități de lichid de două ori mai mare. Reducerea concentrației solventului în rezervor produce o variație neliniară a gradientului. În aceeași ordine de idei nu trebuie neglijată nici influența vitezei de curgere asupra formei gradientului de solvent, lucru evidențiat de figura 3.5 [15], [16]. Datele experimentale se referă la fracționarea alcoolului polivinilic prin metoda BW în sistemul S — NS apă — alcool etilic. Alura curbelor arată că variația compoziției amestecului eluant

Scanned with OKEN Scanner

este influențată de volumul vasului de amestecare și de raportul S/NS din amestecul eluant inițial. În general vasul de amestecare conține un amestec de S — NS, în care predomină NS. Calitatea rezultatelor obținute ne-a determinat să preferăm raportul S/NS egal cu 1/3 (375 cm³ alcool etilic + 125 cm³ apă). Cantitatea de polimer conținută în fiecare fracțiune depinde și de polidispersia probei, pentru compuși macromoleculari mai puțin eterogeni gradientul de solvent trebuind să fie astfel dirijat încît să-și păstreze neschimbată eficacitatea în domeniul greutăților moleculare cele mai frecvente.

*Tabela 3 [14]*

**Rezultatele obținute la fracționarea a două probe de polistiren cu greutatea moleculară mijlocie prin metoda precipitării cromatografice în condițiile specificate în tabela 2**

| Luat în lucru 0,8 g (fig. 3.4, curba *1*) | | | Luat în lucru 0,4 g (fig. 3.4, curba *2*) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| greutate cumulativă % | greutatea fracțiunii mg | $M.10^{-5}$ | greutate cumulativă % | greutatea fracțiunii mg | $M.10^{-5}$ |
| 21,8 | 20,2 | 1,08 | 21,9 | 9,7 | 1,20 |
| 24,6 | 23,8 | 1,30 | 25,0 | 12,4 | 1,35 |
| 28,0 | 28,3 | 1,55 | 28,4 | 14,4 | 1,58 |
| 32,1 | 33,4 | 1,83 | 32,6 | 16,8 | 1,98 |
| 36,9 | 40,1 | 2,25 | 37,6 | 20,6 | 2,30 |
| 42,8 | 48,5 | 2,95 | 43,5 | 24,8 | 2,90 |
| 50,4 | 62,1 | 3,60 | 51,1 | 30,7 | 3,60 |
| 60,2 | 80,8 | 4,90 | 60,3 | 38,6 | 4,72 |
| 68,0 | 63,8 | 6,70 | 72,1 | 49,2 | 6,35 |
| 74,3 | 51,8 | 8,60 | 84,0 | 48,8 | 9,40 |
| 80,0 | 47,3 | 10,00 | 91,0 | 28,4 | 12,30 |
| 84,9 | 39,8 | 12,60 | 95,6 | 20,0 | 14,70 |
| 88,8 | 31,7 | 13,20 | 98,8 | 11,8 | 15,50 |
| 91,9 | 25,5 | 13,60 | 99,5 | 5,5 | |
| 94,4 | 20,8 | 13,40 | 99,8 | 1,3 | |
| 96,0 | 13,3 | 13,50 | | | |
| 97,1 | 9,3 | 13,60 | | | |

Curbele *3*, *4* și *5* din figura 3.4 arată rezultatele obținute la fracționarea a 0,8 g polimer în condițiile specificate în tabela 2. Curba *3* conține o inversiune la ultima fracțiune (2% din probă), iar curba *4* s-a realizat cu ajutorul unui eluant format din 90% MEK și 10% alcool etilic. Se remarcă rezoluția mai slabă în domeniul greutăților moleculare mari. Curba *5* s-a obținut în condiții similare cu cele precedente, cu excepția compoziției amestecului eluant, care de astă dată a fost 90% MEK și 10% alcool etilic 95%. Rezultatul — o curbă integrală extinsă pe un domeniu

Scanned with OKEN Scanner

mai larg de greutăți moleculare — recomandă ca optime condițiile experimentale folosite.

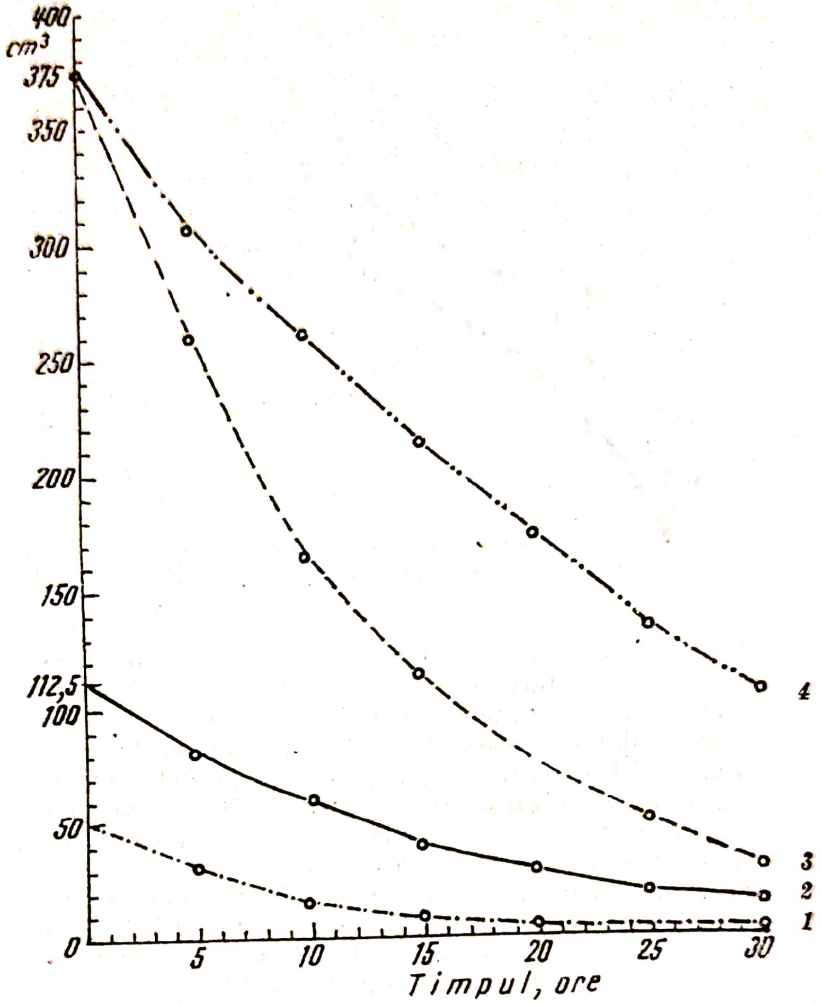



Fig. 3.5. — Variația compoziției amestecului eluant în funcție de volumul vasului de amestecare, de compoziția inițială a eluantului și de viteza de curgere.

*1*) $A + B$ în vasul de amestecare = 100 cm³; $A/B$ = 1/1;
*2*) $A + B$ în vasul de amestecare = 150 cm³; $A/B$ = 1/3;
*3*) $A + B$ în vasul de amestecare = 500 cm³; $A/B$ = 1/3;
*4*) $A + B$ în vasul de amestecare = 500 cm³; $A/B$ = 1/3. Viteza de eluție a fost de 15 cm³/h pentru curbele *1*, *2* și *3* și de 30 cm³/h pentru curba *4*. $A$ = apă; $B$ = alcool etilic [15].

**Fracționarea prin eluție a polistirenului cu greutate moleculară mijlocie.** Rezultatele obținute la fracționarea polistirenului cu greutate moleculară mijlocie prin metoda eluției pe coloană sînt arătate în figura 3.6. Primul experiment s-a realizat în condiții identice cu acelea folosite pentru obținerea curbei *2* de la fracționarea prin metoda BW. Considerînd aceeași referință, datele obținute coincid pînă la greutatea moleculară de $0{,}94.10^6$ (fig. 3.6). În a doua experiență, pentru îmbunătățirea extrac-

Scanned with OKEN Scanner

ției polimerul a fost depus pe 200 g suport. Rezultatele au păstrat aceleași caracteristici și nu au mai fost reprezentate. Ulterior s-a urmărit același

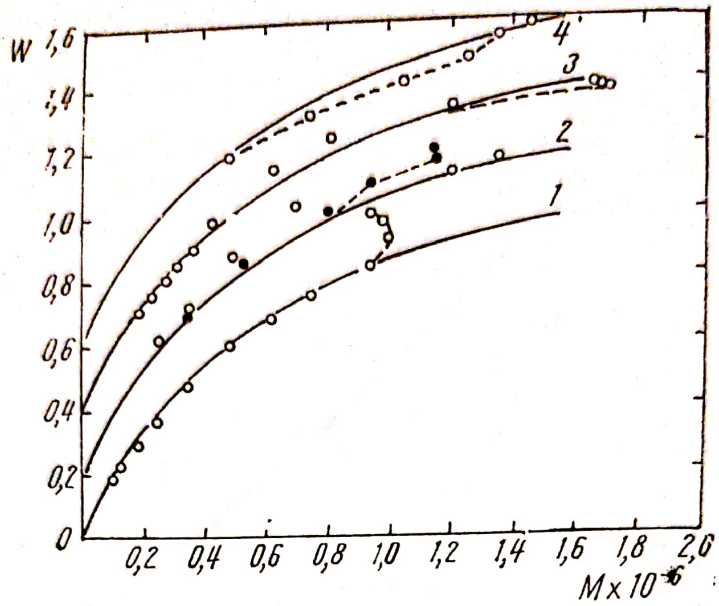



Fig. 3.6. — Eluția fracționată a polistirenului cu greutate moleculară mijlocie.
Condițiile de lucru pentru curbele *1*, *2* și *4* sînt : volumul vasului de amestecare = 300 ml, rezervorul de solvent conține MEK 100 %, greutatea probei = 0,4 g. Curba *1* s-a realizat la 10° C, curba *2* la 50° C și curba *4* reprezintă fracționarea unei probe de polistiren acetilat. Temperatura de eluție, în acest caz, a fost de 15° C. Condițiile de lucru pentru curba *3* sînt : volumul vasului de amestecare = 300 ml, rezervorul de solvent conține MEK 90 %, iar greutatea probei este 0,6 g. Temperatura de eluție a fost de 50° C [14].

lucru prin mărirea temperaturii de extracție la 50° C. În aceste condiții s-au realizat două experimente : primul (cercuri albe pe curba *2*, figura 3.6) a condus la o separare în care ultima fracțiune are greutatea moleculară de $1{,}35.10^6$ și al doilea (cercuri negre pe curba *2*, figura 3.6), în care ultima fracțiune are greutatea moleculară de $1{,}2.10^6$. Aceste rezultate arată că majorarea temperaturii de extracție conduce la rezultate calitativ superioare, însă reproductibilitatea lor este mai slabă.

Efectul majorării raportului *volum eluant/polimer depus* a fost cercetat cu ajutorul unui experiment efectuat la 50° C. Extracția a avut loc cu MEK 90%, iar cantitatea de polimer luată în lucru a fost 0,6 g. Rezultatele obținute s-au reprezentat pe curba *3* din figura 3.6. Ca și în cazul precedent, greutatea fracțiunilor separate a fost mai mare decît a celor obținute prin metoda BW. Aceasta ne arată că gradientul de temperatură determină o împrăștiere mai uniformă a polimerului pe fracțiuni și, în consecință, oferă metodei superioritate calitativă [17]. Totuși,

folosind un gradient de solvent întins și probe cu greutate mai mică, fracționarea prin eluție pe coloană cu gradient de solvent continuu conduce la rezultate similare.

**Fracționarea prin metoda BW a probelor A și B.** Proba *A* s-a putut fracționa numai atunci cînd s-au depus 0,2 g polimer și s-a folosit un vas de amestecare cu un volum de 550 cm³ al cărui conținut inițial era format din 89% MEK și 11% alcool etilic. Greutatea moleculară maximă obținută

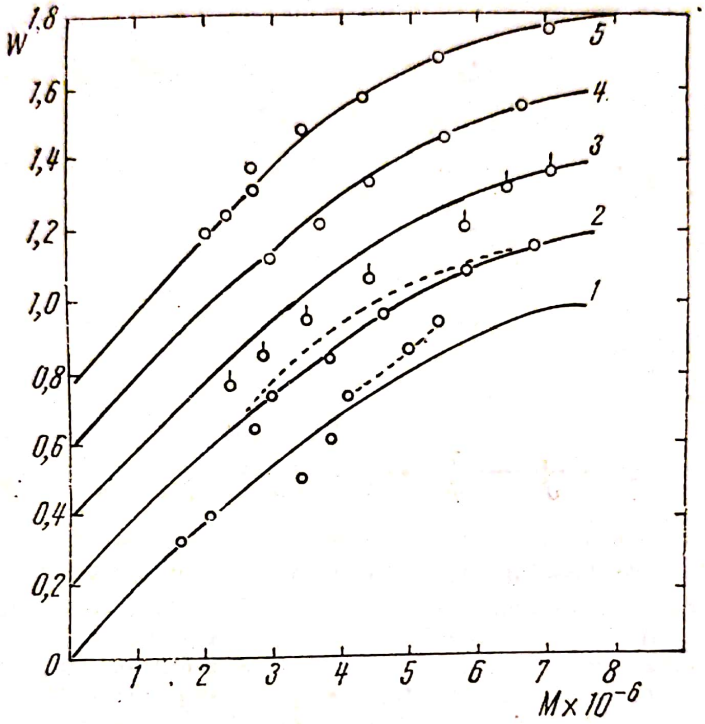



Fig. 3.7. — Fracționarea probei *A* prin metoda BW și eluției pe coloană.
Condiții de lucru: volumul vasului de amestecare = = 550 cm³; greutatea probei — 0,2 g; temperatura de eluție pentru curbele *1*, *2*, *3* și *4* a fost de 15° C; curba *1* — probă fără inhibitor; curba *2* — probă cu inhibitor; curba *3* — probă polimerizată cu inhibitor, fără adăugarea lui în timpul fracționării; curba *4* — probă metilată fără inhibitor; curba *5* — probă fracționată prin metoda BW fără inhibitor [14].

în aceste condiții a fost de $7.10^6$. Datorită degradării polistirenului, cauzată de formarea peroxizilor la dizolvarea polimerului în MEK s-au adăugat în sistem inhibitori. Rezultatele prezentate în figura 3.7 arată că metoda BW își păstrează calitățile și în aceste condiții.

**Eluția pe coloană a probelor A și B.** S-au realizat două fracționări ale probei *B* în condiții similare cu acelea din cazul metodei BW. Temperatura de eluție a fost de 15°C. În prima încercare s-au depus 0,2 g polimer

Scanned with OKEN Scanner

pe 250 g suport, iar în a doua încercare aceeaşi cantitate s-a fixat pe 75 g suport. Rezultatele obţinute în prima experienţă sînt reprezentate pe curba *3* (fig. 3.8) prin cercuri goale, iar cele realizate în a doua experienţă prin cercuri negre. Curba plină reprezintă rezultatele obţinute în aceleaşi condiţii prin metoda precipitării cromatografice. Comparîndu-le, consta-

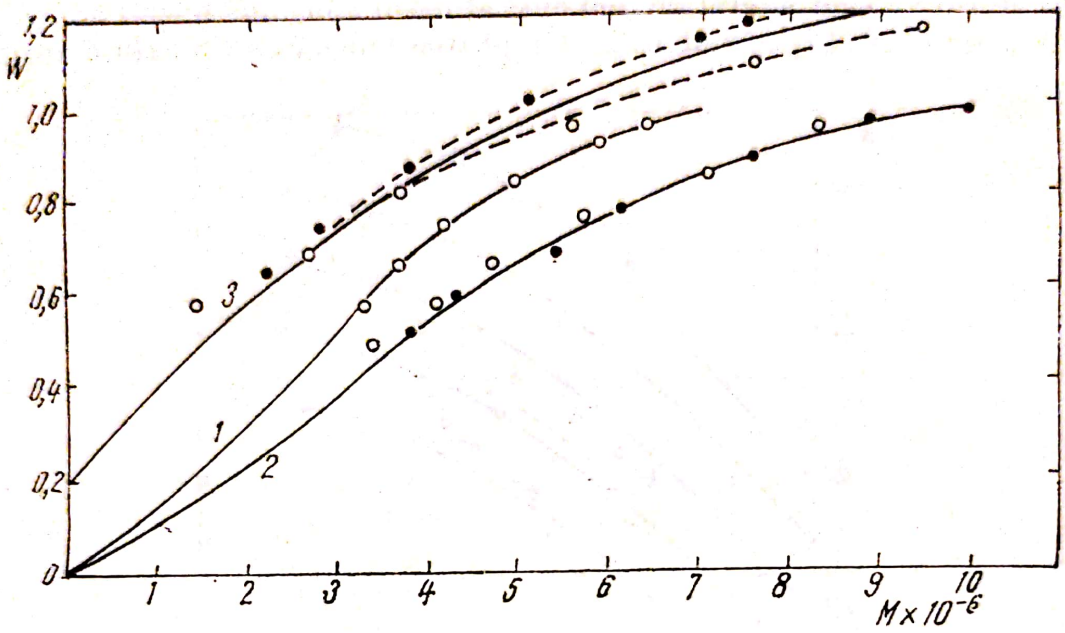



Fig. 3.8. — Fracţionarea probei *B* prin metoda BW şi eluţiei pe coloană.

Condiţii de lucru: volumul vasului de amestecare = 550 cm³; compoziţia iniţială a amestecului eluant = 89% MEK şi 11% alcool etilic; greutatea probei 0,2 g; curbele *1* şi *2* — rezultate obţinute prin metoda BW; curba *1* — probă fără inhibitor iar curba *2* cu inhibitor; curba *3* — eluţie la 15° C, probă cu inhibitor; (•) probă depusă pe 75 g suport; (○) probă depusă pe 250 g suport [14].

tăm cu surprindere că metoda eluţiei pe coloană dă rezultate la fel sau chiar mai bune decît metoda precipitării cromatografice. Aceasta pare oarecum obişnuit dacă ne amintim rezultatele din cazul precedent. Este important să dovedim dacă comportarea amintită este specifică polimerilor cu greutate moleculară mare sau este un fapt întîmplător. La aceasta se adaugă faptul că în experienţa descrisă s-a folosit ca inhibitor *terţ*-butilcatehol. În consecinţă, trebuie verificat dacă prezenţa lui nu influenţează rezultatele obţinute. Pentru lămurirea cauzelor care determină această comportare, s-a fracţionat o probă din polimerul *B*, care prezintă stabilitate fără inhibitor. Rezultatele au fost slabe şi sînt reprezentate în figura 3.7 pe curba *1*. Adăugînd la aceeaşi probă inhibitor, calitatea rezultatelor se îmbunătăţeşte simţitor(punctele reprezentate pe curba *2*, figura 3.7), fapt care dovedeşte rolul *terţ*-butilcateholului în procesul de separare. Natura fenomenului prin care inhibitorul influenţează rezultatele fracţionării s-a clarificat prin fracţionarea unei probe *A*, care în prealabil a

fost lăsată 2 zile în soluție de MEK cu 0,3% *terț*-butilcatehol. Fracționarea acestei probe fără adăugarea ulterioară de inhibitor a dat rezultate bune (curba *3*, figura 3.7). Acest fapt sugerează că *terț*-butilcateholul reacționează cu anumite grupe din polimer, care, atunci cînd sînt libere, produc anumite fenomene ce determină calitatea proastă a rezultatelor fracționării. Deoarece natura acestor grupe, cît și a reacțiilor lor cu MEK este nelămurită, o parte din proba *A* a fost acetilată conform procedeului lui Trementozzi și colab. [18]. Scopul acestei operații a fost să se determine dacă o probă acetilată va prezenta aceeași îmbunătățire a rezultatelor fracționării ca și cea tratată cu inhibitor. Trementozzi a arătat că în polistiren există o cantitate mică de grupări hidroxilice, nedetectabile în IR, care cauzează fenomene de asociație moleculară ce au ca efect majorarea aparentă a greutății moleculare.

Fracționarea probei *A*, acetilată la 15° C, în absența inhibitorului, a dat rezultate satisfăcătoare (curba *4*, fig. 3.7), ceea ce confirmă, pe de o parte, tezele lui Trementozzi, iar pe de altă parte arată că inhibitorul produce modificări asemănătoare asupra polimerului, ca și reacția de acetilare. Același procedeu aplicat la polistirenul cu greutate moleculară mijlocie dă rezultatele arătate în curba *4* din figura 3.6. În acest caz, greutatea moleculară maximă obținută a fost de $1{,}54.10^6$ față de $1{,}0.10^6$ realizată la probele neacetilate. Din exemplele arătate reiese că metoda BW este mai puțin sensibilă la neomogenitatea chimică decît eluția pe coloană.

Clarificarea influenței grupelor OH asupra rezultatelor fracționării nu este definitivată, și nu trebuie să neglijăm participarea lor în fenomenele de adsorbție polimer-suport. Alți autori au sesizat existența fenomenului de adsorbție datorită materialului de umplutură al coloanei [19], [20]. Aceasta cauzează reținerea mai accentuată a polistirenului cu grupări OH și modifică solubilitatea și separarea polimerului în fracțiuni.

Flowers și colab. [21] au verificat pentru poli-α-olefine (copolimer 1-octadecen + 1-dodecen) ponderea gradientului de temperatură în procesul de separare. În acest scop, autorii au fracționat o probă (PA 6, $M_w = 710\,000$) prin metoda BW și prin eluție pe coloană. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 3.9, din care rezultă că *lipsa gradientului de temperatură contribuie la îmbunătățirea substanțială a calității rezultatelor*. Rezoluția mai bună pe întreg domeniul de greutăți moleculare și eliminarea inversiunilor, în special la ultimele fracțiuni, constituie principalele caracteristici ale fracționării realizate fără gradient de temperatură. Care sînt factorii care determină această comportare? Este știut că, spre deosebire de polistiren, caracterizat printr-o distribuție normală a greutății moleculare, poli-α-olefinele, obținute cu ajutorul catalizatorilor Ziegler [22], posedă o polidispersie caracterizată de o funcție logaritmică normală. Această deosebire face dificilă aplicarea metodei BW în condițiile folosite de autorii săi. Instalația de obținere a gradientului de solvent folosită de ei oferă o modificare exponențială a compoziției amestecului eluant. Schimbarea rapidă a gradientului în domeniul greutăților molecu-

Scanned with OKEN Scanner

lare mici este indicată pentru polistiren, însă cu totul nepotrivită pentru poli-α-olefine. Adaptarea metodei la noile condiţii necesită modificarea instalaţiei şi a sistemului de obţinere a gradientului de solvent.

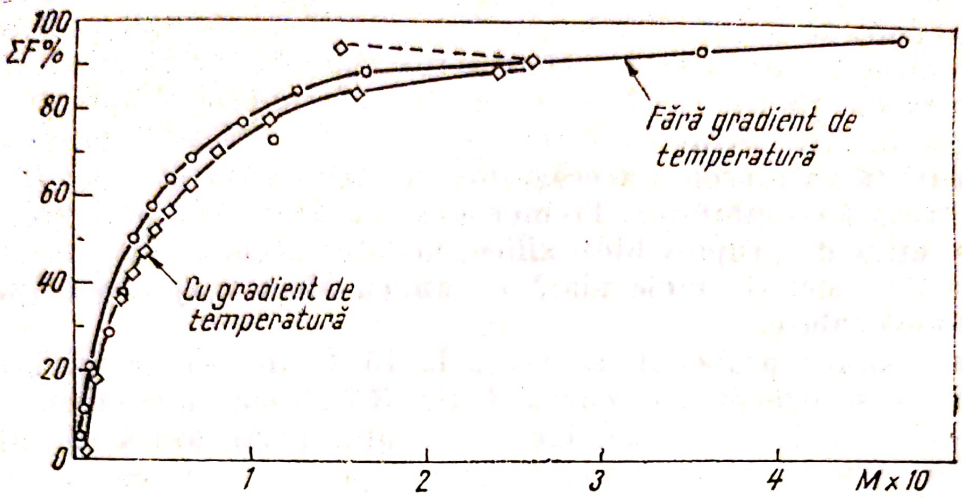



Fig. 3.9. — Fracţionarea probei PA 6 cu şi fără gradient de temperatură [21].

Important este faptul că Flowers şi colab. consideră gradientul de solvent drept factor principal în fracţionare şi că „gradientul de temperatură, inerent în precipitarea cromatografică, nu determină totdeauna creşterea eficienţei fracţionării".

Dimpotrivă, Guillet şi colab. [23], studiind polidispersia polietilenei, ajung la concluzia că „ambele gradiente, de solvent şi de temperatură, sînt necesare pentru o mai bună separare a fracţiunilor prin precipitare cromatografică".

Din exemplele de mai sus rezultă că rolul gradientului termic în fracţionarea polimerilor depinde de o gamă variată de factori, dintre care caracteristicile chimico-structurale ale probei şi condiţiile experimentale sînt cei mai importanţi. Aceasta impune ca alegerea judicioasă a metodei pentru studiul polidispersiei să ţină seama de toţi factorii ce pot influenţa comportarea polimerilor în procesul de separare.

## 3.3. EFICIENŢA FRACŢIONĂRII PRIN METODA BAKER-WILLIAMS

Testarea calităţii rezultatelor oferite de metodele de fracţionare se realizează prin: a) cercetarea unui polimer cu funcţia de distribuţie cunoscută, b) compararea curbelor experimentale cu cele calculate din cinetica reacţiei de polimerizare şi c) determinarea polidispersiei fracţiunilor.

a) Compuşii macromoleculari, obţinuţi prin polimerizare anionică după metoda lui Swarc [24], sînt caracterizaţi de o distribuţie foarte restrînsă a lungimii lanţurilor descrisă de o funcţie Poisson. Bazat pe

această caracteristică, Schneider [25] verifică eficiența precipitării cromatografice. Curbele de distribuție obținute prezintă forma caracteristică unei funcții Poisson cu o singură modificare datorită reacțiilor de terminare cu impuritățile din mediul de polimerizare.

b) Compararea curbelor de distribuție, determinate experimental prin precipitare cromatografică, cu cele calculate cinetic este un mijloc sigur, însă, din păcate, anevoios, de verificare a metodelor de fracționare.

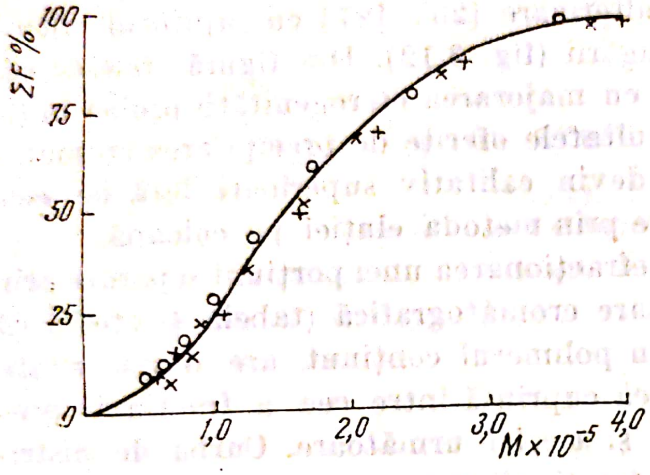



Fig. 3.10. — Distribuția greutății moleculare a polistirenului ($M_w = 108\,000$).
——— curba de distribuție determinată teoretic; + × o fracțiunile separate în trei experimente diferite [1].

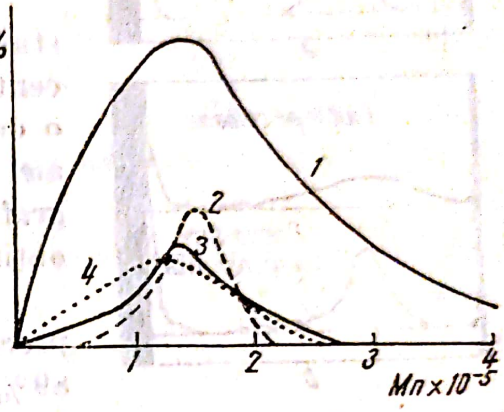



Fig. 3.11. — Polidispersia fracțiunilor polistirenului obținut prin diferite metode:
*1* — polistiren cu $M_w = 108\,000$;
*2* — fracțiune obținută prin metoda BW;
*3* — fracțiune obținută prin precipitare succesivă;
*4* — fracțiune obținută prin eluție pe coloană [1].

Autorii metodei [1] au găsit concordanță între datele experimentale și cele cinetice (fig. 3.10). Constatările lor au fost confirmate de Schultz și colab. [26].

c) Corelarea diverselor proprietăți ale compușilor macromoleculari cu greutatea lor moleculară necesită efectuarea experiențelor pe produși aproximativ monodisperși. Polimerii cu distribuție restrînsă a greutății moleculare pot fi obținuți fie prin polimerizare anionică, fie prin fracționarea unor probe relativ mai mari. Datorită condițiilor experimentale extrem de riguroase, solicitate de polimerizarea anionică, a doua modalitate reprezintă calea cea mai ușoară pentru realizarea acestor produse. Pentru compușii macromoleculari, relația proprietate-greutate moleculară depinde în mare măsură de natura și mărimea neomogenității.

Determinarea polidispersiei fracțiunilor obținute prin mai multe metode reprezintă un criteriu de comparație a eficienței diferitelor procedee de fracționare. Baker și Williams au comparat fracțiunile separate prin precipitare cromatografică cu cele obținute prin precipitare succesivă. Experiența s-a efectuat pe polistiren sintetizat în laborator și în industrie (fig. 3.11).

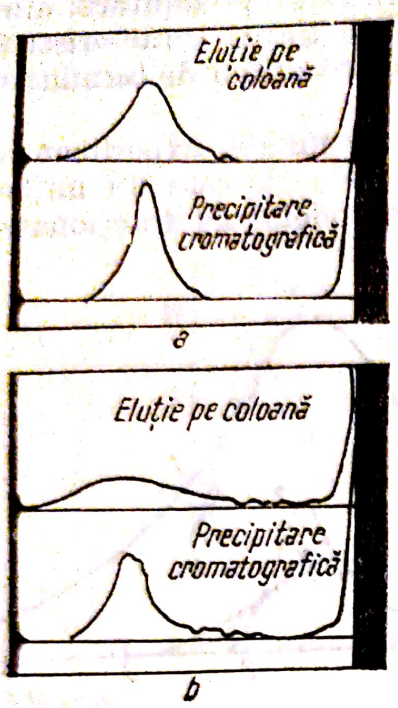



Fig. 3.12. — Polidispersia fracțiunilor obținute prin eluție și precipitare cromatografică. *a* — Polimerul inițial are distribuție restrînsă [23]; *b* — polimerul inițial are distribuția largă [27].

Concluziile autorilor remarcă două fapte importante :

— fracțiunile separate prin metoda BW sînt mai omogene,

— polidispersia lor nu depinde de eterogenitatea probei nefracționate.

Aceste constatări au fost confirmate de studii ulterioare [23], [27] cu ajutorul ultracentrifugării (fig. 3.12). Din figură reiese că, o dată cu majorarea eterogenității probei inițiale, rezultatele oferite de precipitarea cromatografică devin calitativ superioare față de cele obținute prin metoda eluției pe coloană.

Refracționarea unei porțiuni separate prin precipitare cromatografică (tabela 4) atestă că 89% din polimerul conținut are o viscozitate intrinsecă cuprinsă între cea a fracțiunii precedente și a celei următoare. Curba de distribuție a fracțiunii, reprezentată comparativ cu cea a probei, își situează maximul puțin înaintea domeniului ei de separare inițial (fig. 3.13).

Evoluția polidispersiei fracțiunilor separate prin precipitare cromatografică este redată schematic în tabela 5.

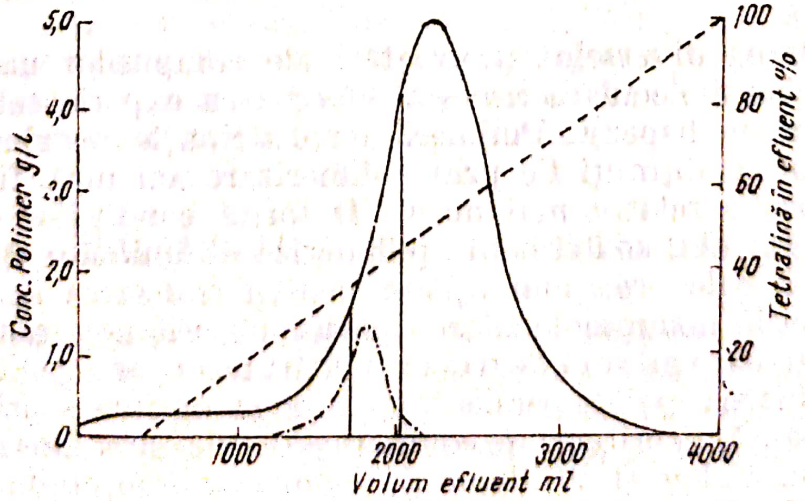



Fig. 3.13. — Compararea curbei de refracționare cu curba de distribuție a probei inițiale. Linia punctată indică compoziția amestecului eluant în funcție de volumul efluentului; —— proba inițială 5,0 g; — · — proba refracționată 0,5 g [23].

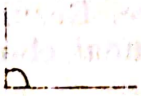
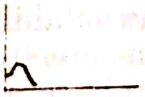
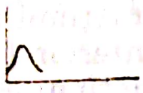
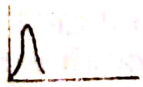
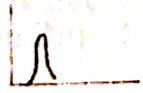
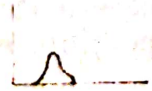
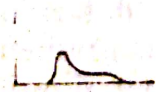
*Tabela 4 [23]*

**Refracționarea unei fracțiuni obținute prin metoda BW[a)]**

| Fracțiunea nr. | Greutate % | $[\eta]$ |
|---|---|---|
| 1 | 7,1 | 0,44 |
| 2 | 16,9 | 0,52 |
| 3 | 33,4 | 0,59 |
| 4 | 38,1 | 0,69 |
| 5 | 4,4 | 1,14 |

a) $[\eta]$ inițială a fracțiunii = 0,67; $[\eta]$ a fracțiunii precedente = 0,47; $[\eta]$ a fracțiunii următoare = 0,98.

*Tabela 5 [23]*

| Fracțiunea nr. | Polidispersie | $S.10^{13}$ | $[\eta]$ | $\overline{M}_v$ | greutate % | Σ greutate % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 |  | 0,92 | 0,29 | 6 800 | 1,7 | 5,5 |
| 7 |  | 1,15 | 0,27 | 6 100 | 2,9 | 12,0 |
| 9 |  | 1,49 | 0,41 | 13 000 | 6,3 | 22,1 |
| 11 |  | 2,01 | 0,77 | 43 000 | 12,7 | 42,0 |
| 12 |  | 2,50 | 1,05 | 76 000 | 21,0 | 63,0 |
| 13 |  | 3,52 | 1,72 | 195 000 | 17,5 | 80,5 |
| 16 |  | 4,25 | 1,99 | 250 000 | 5,4 | 100,0 |

## 3.4. CONCLUZII ȘI DISCUȚII

Constatările, de multe ori contradictorii, prezente în literatura de specialitate arată că mecanismul de separare și rolul celor două gradiente în metoda precipitării cromatografice constituie încă un domeniu de

cercetare, problema fiind insuficient clarificată. La aceasta se adaugă și lucrările lui Vaughan și colab. [28], care propun, fără să dovedească, un mecanism de separare în care nu mai are loc reprecipitarea polimerului odată dizolvat în faza mobilă. Transportul selectiv conține numai acele specii care pot să rămînă în soluție chiar și în zonele mai reci ale coloanei. În acest mod, metoda BW devine similară cu cea a eluției pe coloană. În eventualitatea existenței reale a acestui mecanism, prezența gradientului de temperatură și lungimea coloanei nu sînt esențiale în procesul de fracționare. Astfel, gradientul de solvent, viteza de curgere și temperatura de la baza coloanei reprezintă condițiile experimentale-cheie pentru reușita separării. Afirmațiile lui Vaughan au fost confirmate prin fracționarea unei game largi de polimeri (polimeri vinilici, polieteri, poliesteri), cu ajutorul unei coloane fără gradient de temperatură [29].

Lucrările lui Flowers [21] și Vaughan [28], pe de o parte, și ale lui Guillet [23] și Moore [27], pe de altă parte, nu permit stabilirea unei concluzii definitive privitoare la mecanismul și ponderea gradientului de temperatură. Sigur este faptul că introducerea regimului termic de-a lungul coloanei mărește complexitatea alegerii condițiilor de lucru specifice pentru un polimer dat.

Noi considerăm că în prezent nu se poate face o apreciere cu caracter absolut asupra calității unei metode de fracționare. Rezultatele obținute constituie o indicație asupra eficienței metodei numai cînd sînt judecate în contextul general al condițiilor experimentale.

Rezerva manifestată de unii cercetători față de valabilitatea mecanismului propus de Schultz, pentru separarea prin precipitare cromatografică, este susținută și de unele fapte experimentale ce nu pot fi justificate prin acest mecanism. În acest sens, ultimele fracțiuni posedă viscozități intrinseci mai mici decît porțiunile separate anterior [30], iar pentru aceeași probă, precipitarea succesivă definește fracțiuni care acoperă un domeniu mai larg de greutăți moleculare. Cu scopul de a lămuri cauzele acestor anomalii [31] și de a găsi factorii experimentali care le determină s-au analizat două aspecte : a) distribuția speciilor moleculare în fracțiuni la diferite stadii ale fracționării prin metoda BW și b) influența schimbării compoziției amestecului eluant.

Primul aspect s-a urmărit prin oprirea experienței în diferitele momente ale fracționării, secționarea coloanei în porțiuni egale și analiza polimerului aflat pe suport.

Studiul celui de-al doilea aspect privește determinarea ponderii gradientului de solvent prin fracționări cu și fără gradient de temperatură folosind vase de amestecare și rezervoare cu diferite volume sau modificînd compoziția solvenților. Testul s-a aplicat asupra polibutadienei cu distribuție restrînsă, preparată cu catalizatori de butil-litiu. Polimerul (0,25 g) introdus în coloană ($L = 32{,}5$ cm, $\varnothing = 2{,}5$ cm) umplută cu bile de sticlă cu diametrul de 0,1 mm a fost depus neselectiv pe o înălțime de 7,5 cm; numai într-o singură experiență polimerul a fost depus selectiv pe suport. Gradientul de temperatură a fost de 45°C (60°C la vîrful

Scanned with OKEN Scanner

coloanei și 15°C la bază). Pentru variația compoziției solventului s-au utilizat două instalații : prima (*I*) conține în vasul de amestecare 105 cm³ din compoziția 81% alcool etilic în benzen, iar în rezervor 320 cm³ 15% alcool în benzen și a doua (*II*) conține în vasul de amestecare 200 cm³ alcool 45% în benzen, iar în rezervor 600 cm³ alcool în benzen. Prevenirea oxidării s-a realizat prin adăugarea în amestecul eluant a fenil-β-naftilaminei ($2.10^{-4}$/cm³). Eluția s-a oprit în momentul apariției primei inversiuni, care corespundea valorii viscozității intrinsece de 2,1 pentru ultima porțiune separată și compoziției amestecului eluant de 26% alcool în benzen. Procentul în greutate și $[\eta]$ a fracțiunilor separate sînt date în coloana A a tabelei 6. Din rezultatele analizei fracțiunilor (coloana B a aceleiași tabele) se remarcă, socotind de sus în jos, că polimerul se află distribuit în coloană în ordinea inversă a valorilor lui $[\eta]$, care, la rîndul lor, nu depășesc valoarea ultimei fracțiuni separate. Pentru definirea cauzelor care determină inversiunile, fracționarea s-a stopat înaintea începerii eluției propriu-zise, mai precis cînd, după eliminarea NS, proba se afla răspîndită pe întreaga lungime a coloanei. Conform mecanismului de separare propus, chiar în acest moment ar trebui ca speciile moleculare să fie distribuite de la bază spre vîrful coloanei în ordinea crescătoare a greutății moleculare. Coloana C a aceleiași tabele arată însă că ultimele două porțiuni nu respectă ordinea crescătoare stabilită de fracțiunile aflate în părțile inferioare ale coloanei. Această comportare poate fi explicată prin difuzia inversă datorită variației accentuate a compoziției amestecului eluant în coloană [32]. Creșterea vitezei de curgere produce micșorarea eficienței fracționării în domeniul greutăților mole-

*Tabela 6 [31]*

| A | | B | | C | | D | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % | $[\eta]$ | % | $[\eta]$ | % | $[\eta]$ | % | $[\eta]$ |
| 0,7 | 0,4 | 8,6 | 0,98 | 11,6 | 1,70 | 1,3 | 1,30 |
| 0,7 | 1,2 | 3,4 | 1,23 | 23,0 | 1,90 | 1,8 | 2,15 |
| 1,5 | 0,9 | 4,6 | 1,41 | 28,9 | 2,05 | 3,3 | 2,20 |
| 2,5 | 1,14 | 5,5 | 1,36 | 24,6 | 1,65 | 5,0 | 2,35 |
| 3,8 | 1,37 | 9,9 | 1,69 | 5,6 | 1,46 | 4,9 | 2,54 |
| 7,0 | 1,83 | 30,4 | 2,08 | 2,7 | 0,90 | 9,4 | 1,20 |
| 5,0 | 1,52 | | | 1,1 | 0,80 | | |
| 7,6 | 1,96 | | | 0,9 | 0,92 | | |
| 8,8 | 2,10 | | | 1,8 | 0,35 | | |

culare mari (coloana D, tabela 6). Tabela 7, inserînd datele experimentale obținute în diferite condiții de lucru, arată că gradientul de

temperatură nu reprezintă un mijloc de înlăturare a anomaliilor care apar, iar îmbunătățirea rezultatelor fracționării depinde numai de modificarea gradientului de solvent. *Pe lîngă aceasta, eliminarea gradientului de temperatură sau creșterea mai înceată a puterii de dizolvare a amestecului eluant măresc eficiența fracționării.* Afirmația este susținută de obținerea, în acest caz, a unor fracțiuni cu greutăți moleculare superioare, ale căror

*Tabela 7 [31]*

| Condiții de lucru d) | Nr. de fracțiuni colectate | $M_w \cdot 10^{-5}$ a) calculat | $M_n \cdot 10^{-5}$ a) calculat | $M_w/M_n$ calculat | $[\eta]$ calculată | $[\eta]$ b) maximă | Inversiuni c) % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gradient solvent I | 24 | 2,74 | 2,01 | 1,36 | 1,83 | 2,4 | 20 |
| Gradient solvent I fără gradient de temperatură | 25 | 2,58 | 1,88 | 1,38 | 1,92 | 3,0 | 16 |
| Gradient solvent II | 24 | 2,73 | 1,91 | 1,45 | 1,87 | 3,2 | 0 |
| Gradient solvent II fără gradient de temperatură | 22 | 2,74 | 2,45 | 1,12 | 2,00 | 3,0 | 7 |
| Gradient de solvent I depunere selectivă | 24 | 2,68 | 2,33 | 1,15 | 1,89 | 2,4 | 20 |

a) Pentru transformarea viscozității intrinseci în greutate moleculară, s-a folosit relația $[\eta]$ (100 cm³/g) = $= 1{,}45 \cdot 10^4 \cdot M^{0{,}76}$.

b) Cea mai mare $[\eta]$ a fracțiunilor.

c) Reprezintă procentul în greutate de polimer conținut în fracțiunile care nu se supun ordinii generale de separare.

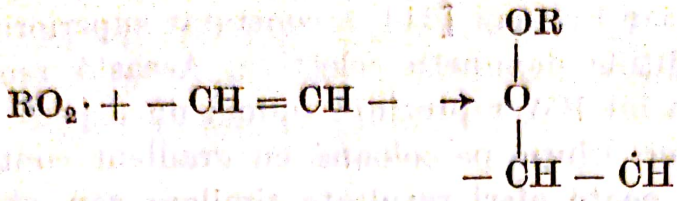
d) Pentru polimerul nefracționat s-au determinat următoarele valori: $M_w/M_n = 1{,}24$ și $[\eta] = 1{,}67$ (100 cm³/g).

ordine de separare prezintă mai puține inversiuni. Surprinzător, depunerea selectivă nu reprezintă un mijloc de îmbunătățire a rezultatelor fracționării. Aceasta constituie urmarea logică a acțiunii gradientului de temperatură. Depunerea selectivă facilitează difuzia spre faza lichidă în condițiile procesului unistadial, propriu metodei eluției pe coloană. Trecînd la precipitarea cromatografică, datorită caracterului său multistadial, se înlătură chiar de la început efectul acestui procedeu de fixare a polimerului pe suport. Ar fi interesant de constatat dacă, aplicînd metoda „stopării" fracționării în condițiile depunerii selective, nu vom constata la începutul eluției o dispunere ordonată a polimerului pe întreaga înălțime a coloanei. Aceasta ar constitui dovada certă că gradientul de temperatură nu reprezintă un mijloc de îmbunătățire a tehnicii de fracționare. Este posibil ca, prin precipitările și dizolvările succesive de-a lungul coloanei, gradientul de temperatură să modifice

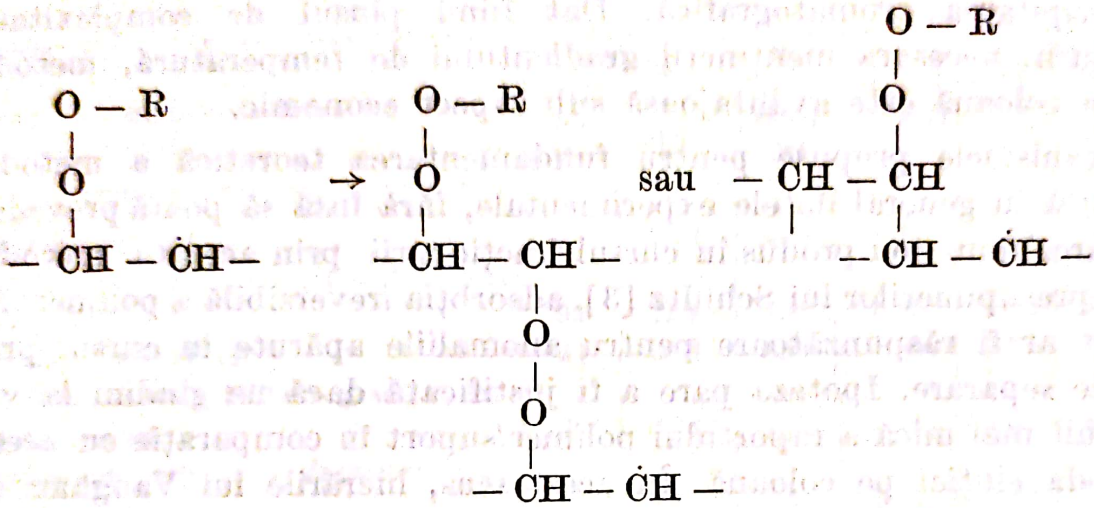
în sens negativ ordinea de separare a speciilor moleculare. La aceasta adăugăm că Schneider și colab. [25] au comparat eluția pe coloană cu precipitarea cromatografică, fixînd polimerul pe suport prin evaporarea solventului, iar Flowers [21] a constatat superioritatea metodei lui Desreux în condițiile depunerii selective. Această remarcă permite aprecierea că metoda lui BW reprezintă numai un aspect tehnic nou al fracționării polimerilor. Eluția pe coloană cu gradient continuu, folosind depunerea selectivă, poate oferi rezultate similare sau chiar mai bune decît precipitarea cromatografică. Dat fiind plusul de complexitate a aparaturii, necesară menținerii gradientului de temperatură, metoda eluției pe coloană este avantajoasă sub aspect economic.

Mecanismele propuse pentru fundamentarea teoretică a metodei BW explică în general datele experimentale, fără însă să poată prevedea comportarea unui nou produs în cursul fracționării prin această metodă. Conform presupunerilor lui Schultz [3], adsorbția ireversibilă a polimerului pe suport ar fi răspunzătoare pentru anomaliile apărute în cursul procesului de separare. Ipoteza pare a fi justificată dacă ne gîndim la valoarea mult mai mică a raportului polimer/suport în comparație cu aceea din metoda eluției pe coloană. În acest sens, lucrările lui Vaughan au doar un scop explicativ, deoarece este foarte puțin probabil ca o specie odată trecută în faza sol să nu revină în gel în condițiile existenței gradientului de temperatură. Urmărind justificarea aceloraşi anomalii, Polacek și colab. [33] consideră că sînt cauzate în exclusivitate de procesele oxidativ-degradative generate în a) procesul de polimerizare b) depunerea pe suport și c) condițiile experimentale proprii metodei BW. Considerațiile lui Polacek se referă în special la polimeri care se oxidează ușor (polidiene), inversiunile fiind produse de ruperea legăturilor peroxidice —C—O—O—C—, care apar în catena principală prin copolimerizarea monomerului cu oxigenul. De asemenea aceleași legături pot forma polimeri reticulați în timpul sintezei sau după o păstrare îndelungată. Este posibil ca acest proces să apară și în timpul fracționării sau depunerii pe suport a polimerului. Pregătirea probei pentru fracționare facilitează atacul oxigenului la legătura dublă, proces care se accelerează la temperaturile înalte necesare pentru evaporarea solventului. În timpul oxidării are loc formarea unor radicali prin scindarea termică a hidrogenului de la carbonul terțiar, format prin adiția în poziția 3—4 sau la punctele de ramificare. Polimer-radicalii formați reacționează cu oxigenul molecular, dînd naștere la radicali peroxidici care ulterior atacă legăturile

duble ale lanțurilor vecine creînd structuri reticulate. Schematic procesul poate fi redat prin următoarele reacții :



(a)



(b)

Hidrogenul labil formează hidroperoxizi care prin descompunere dau naștere la doi radicali. Modul de comportare a radicalilor obținuți nu este clarificat, însă ei pot crea grupări C = O ca urmare a ruperii lanțului sau conduc la reticulări, conform reacțiilor:

$$RO_2\cdot + R\cdot \rightarrow R-O-O-R$$

$$RO\cdot + R\cdot \rightarrow R-O-R$$

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$$

Legătura peroxidică, fiind mult mai slabă, cedează și, o dată cu aceasta, produce degradarea lanțului molecular.

Produsul depus pe suport conține toate cele trei tipuri de reticulări ; unele rezistînd treptei de depunere, se rup în timpul procesului cromatografic, iar altele se scindează în timpul solicitării mecanice la umflarea polimerului în contact cu solventul slab sau cedează în cursul trecerii prin capilarele formate de umplutura coloanei [34], [35]. Ruperea legăturilor peroxidice are drept efect scăderea greutății moleculare, iar ramificarea prin legăturile C—C sau C—O—C determină creșterea ei.

Scanned with OKEN Scanner

Fracțiunile cu greutate moleculară mică posedă un conținut crescut de grupe C=O formate datorită degradării oxidative înaintea fracționării sau prin ruperea legăturilor peroxidice. În fracțiunile următoare,

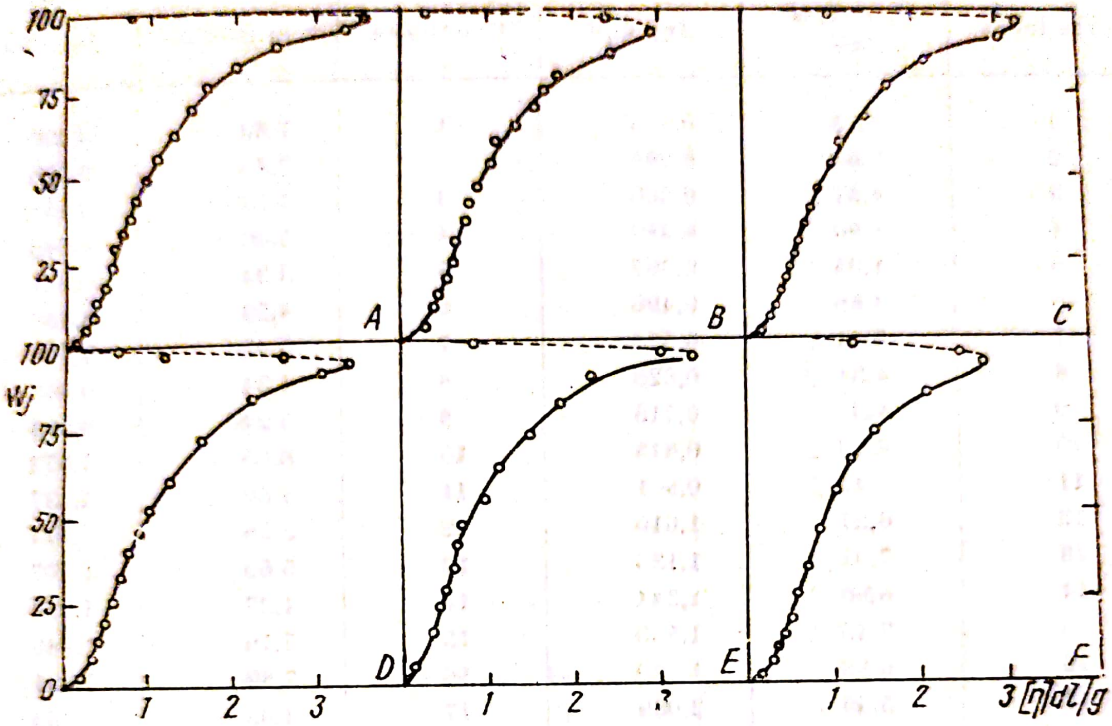



Fig. 3.14. — Curbele de distribuție obținute la fracționarea policloroprenului. *A* — Atmosferă inertă; *F* — probă oxidată intens; *B* — *E* — probe cu diferite grade de oxidare [33].

conținutul în aceste grupări scade. Structurile reticulate prin legături peroxidice se comportă la dizolvare ca lanțuri cu greutate moleculară mare. În cursul fracționării, ele se rup, formînd specii jos moleculare, care, la rîndul lor, produc inversiunile amintite și influențează valoarea pantei din diagrama $\eta_{sp}/c\%$ funcție de $c\%$. În figura 3.14 și tabela 8 se arată creșterea viscozității intrinsece la ultima sau penultima treaptă separată la fracționarea policloroprenului în absența oxigenului. Acest fapt arată existența reticulărilor peroxidice înaintea depunerii polimerului pe suport.

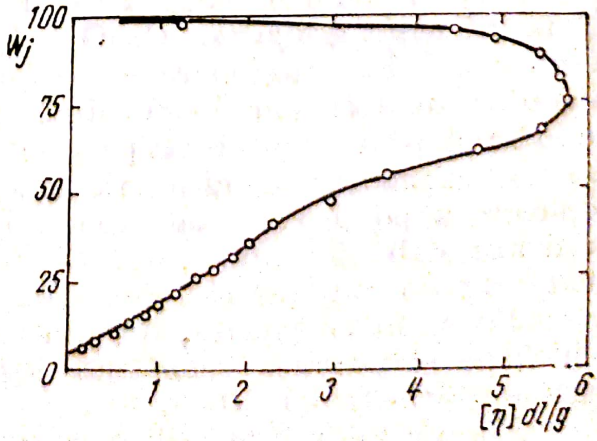



Fig. 3.15. — Curbele de distribuție obținute pentru poli-*cis* 1,4-butadienă [33].

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 8 [33]*

**Fracționarea policloroprenului prin metoda precipitării cromatografice – procedeul Polacek**

| Experiența A [a,d] $[\eta]_{fr.}$ = 1,240 dl/g [c] | | | Experiența B [b,e] $[\eta]_{fr.}$ = 1,217 dl/g [c] | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fracțiunea | % în greutate | $[\eta]$ dl/g | Fracțiunea | % în greutate | $[\eta]$ dl/g |
| 1 | 4,73 | 0,143 | 1 | 7,89 | 0,296 |
| 2 | 2,62 | 0,265 | 2 | 3,45 | 0,395 |
| 3 | 4,57 | 0,360 | 3 | 4,12 | 0,451 |
| 4 | 1,90 | 0,390 | 4 | 5,40 | 0,548 |
| 5 | 1,93 | 0,397 | 5 | 3,34 | 0,614 |
| 6 | 4,88 | 0,496 | 6 | 8,53 | 0,646 |
| 7 | 6,34 | 0,576 | 7 | 5,45 | 0,770 |
| 8 | 4,54 | 0,623 | 8 | 4,34 | 0,805 |
| 9 | 4,37 | 0,715 | 9 | 5,24 | 0,933 |
| 10 | 4,70 | 0,818 | 10 | 8,85 | 1,072 |
| 11 | 5,44 | 0,901 | 11 | 4,60 | 1,137 |
| 12 | 6,27 | 1,010 | 12 | 5,26 | 1,374 |
| 13 | 7,08 | 1,133 | 13 | 5,69 | 1,577 |
| 14 | 6,90 | 1,344 | 14 | 4,27 | 1,679 |
| 15 | 7,15 | 1,550 | 15 | 5,16 | 1,845 |
| 16 | 6,88 | 1,720 | 16 | 7,82 | 2,491 |
| 17 | 5,55 | 2,089 | 17 | 6,03 | 2,953 |
| 18 | 5,04 | 2,550 | 18 | 3,25 | 2,425 |
| 19 | 4,88 | 3,390 | 19 | 1,41 | 0,310 |
| 20 | 2,77 | 3,610 | | | |
| 21 | 1,46 | 0,811 | | | |

a) Atmosferă de azot; b) atmosferă de aer; c) $[\eta]_{fr.}$ = $[\eta]$ calculată din fracțiuni; d) $[\eta]$ probei inițiale = 1,245 dl/g; e) $[\eta]$ probei inițiale = 3,14 dl/g.

Inversarea ordinii de separare se manifestă în special la fracționarea poli-*cis*-1,4-butadienei (fig. 3.15 și tabela 9). Analizele spectrale confirmă influența grupărilor C=O și implicit a proceselor oxidative asupra comportării la fracționare a polimerilor studiați. În general, efectul degradării oxidative are loc fie direct prin micșorarea greutății moleculare, fie indirect prin modificarea proprietăților de solubilitate datorită apariției neomogenității chimice. Se semnalează [33] și influența modului de depunere a polimerului pe suport. Folosirea în acest scop a solvenților buni sau slabi determină, o dată cu începerea procesului de fracționare, modificări de configurație. Schimbarea așezării spațiale a lanțului la trecerea din gel în sol solicită, din punct de vedere mecanic, legăturile catenei principale și produce scindarea legăturilor cu rezistență minimă (de exemplu —C—O—O—C—).

Noi atribuim concepțiilor lui Polacek și justificării date de el pentru apariția inversiunilor o valabilitate limitată. Fără să diminuăm impor-

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 9 [33]*

**Fracționarea poli-cis-1, 4-butadienei prin precipitare cromatografică – procedeul Polacek**

| Fracțiunea | % în greutate | $[\eta]$ dl/g [a] |
|---|---|---|
| 1 | 5,51 | b) |
| 2 | 2,15 | 0,146 |
| 3 | 2,31 | 0,277 |
| 4 | 2,88 | 0,507 |
| 5 | 1,94 | 0,650 |
| 6 | 2,35 | 0,839 |
| 7 | 2,86 | 1,013 |
| 8 | 4,23 | 1,190 |
| 9 | 2,68 | 1,425 |
| 10 | 2,91 | 1,619 |
| 11 | 3,53 | 1,849 |
| 12 | 4,75 | 2,037 |
| 13 | 6,09 | 2,318 |
| 14 | 7,33 | 2,986 |
| 15 | 6,77 | 3,638 |
| 16 | 5,51 | 4,734 |
| 17 | 5,60 | 5,480 |
| 18 | 5,35 | 5,780 |
| 19 | 5,36 | 5,780 |
| 20 | 3,72 | 5,654 |
| 21 | 2,86 | 5,450 |
| 22 | 4,95 | 5,450 |
| 23 | 2,85 | 4,912 |
| 24 | 3,35 | 4,460 |
| 25 | 1,17 | 1,277 |

a) $[\eta]_{fr.} = 3{,}014$ dl/g ; b) această fracțiune conține în procent mare fenil-β-naftilamină.

tanța proceselor degradativ-oxidative asupra fracționării, ele nu trebuie însă generalizate și considerate drept unică cauză a inversiunilor apărute la fracționarea polimerilor prin metoda BW.

## 3.5. ALTE METODE CROMATOGRAFICE UTILIZATE ÎN FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

### 3.5.1. ADSORBȚIA CROMATOGRAFICĂ

Deosebită mult de precipitarea cromatografică, această metodă folosește un suport activ, cu proprietăți adsorbante. Reprezentată schematic, trecerea solvitului din soluție pe suport tinde spre o stare de echilibru, conform relației

substanță în soluție ⇄ substanță în interfață.

Dacă soluția conține un singur solvit, acesta este în general reținut la partea superioară a coloanei. Procesul de adsorbție se complică o dată cu creșterea numărului de componenți ai sistemului de analizat.

Metoda folosește o coloană umplută cu material adsorbant, peste care se trece soluția polimerului de analizat. Adsorbția este limitată în timp de stabilirea echilibrului dintre cele două faze. Începutul trecerii soluției prin coloană determină adsorbția solvitului în partea superioară a instalației, după care, parțial epuizată, soluția vine în contact cu un strat inferior, unde adsorbantul proaspăt reține o nouă cantitate de solvit. În acest mod, partea superioară din înălțimea coloanei conține solvitul distribuit conform caracteristicilor sale fizico-chimice.

Eluția coloanei, prin care se determină migrarea zonei de adsorbție, prezintă următoarele caracteristici: eluantul pătrunde în coloană ca solvent pur, dobîndește o concentrație în solvit care trece printr-un maxim și apoi revine la starea inițială după ce „a depus" solvitul într-o zonă inferioară a coloanei. Dacă solvitul este un amestec, componenții care intră în constituția lui se adsorb mai mult sau mai puțin energic, iar domeniul de existență al fiecăruia pe suport se deplasează în funcție de caracteristicile fizico-chimice. Paralel cu migrarea spre baza coloanei are loc o separare progresivă, ce conduce la izolarea fiecărui component.

*Operația realizată prin trecerea eluantului pe coloană se numește developare.*

Procesul de separare prin această metodă este o urmare firească a selectivității adsorbției, pe care noi am discutat-o în capitolul 2 al acestei lucrări.

Adsorbția selectivă a solvitului neomogen se face discontinuu, fapt care se reflectă în procesul de developare.

Dacă $v$ reprezintă volumul fazei mobile în contact cu un gram de suport [36], $m$ greutatea solvitului adsorbit și $c$ concentrația soluției, caracteristicile cromatogramei vor fi reprezentate de o funcție izotermă $m = f(c)$. Saturarea unui gram de suport va fi realizată cînd volumul de soluție introdus în coloană este egal cu $v + f(c)/c$. Deoarece în aceasta din urmă se găsesc $w$ grame material adsorbant, pentru saturare este necesar un volum de soluție egal cu $w(v + f(c)/c)$. Această mărime se numește „volum reținut", iar $f(c)/c$ „volum specific reținut".

Poziția zonei corespunzătoare fiecărui solvit se determină cu ajutorul lui $R_F$, mărime introdusă de Martin și Synge [37]:

$$R_F = \frac{v}{v + f(c)/c} = \frac{1}{1 + f(c)/cv}. \qquad (3.30)$$

Modul de realizare a developării deosebește patru tipuri de analiză cromatografică, pe care le vom descrie pe scurt în cele ce urmează:

**Analiza frontală.** Soluția, conținînd unul sau mai mulți solviți, este trecută prin coloană, determinîndu-se poziția și concentrația fie-

cărui front al eluantului. Metoda realizează o separare incompletă datorită suprapunerii parțiale a zonelor. Cu toate acestea, este posibil să calculăm compoziția inițială a amestecului pe baza înălțimii fiecărui palier (fig. 3.16 *a*).

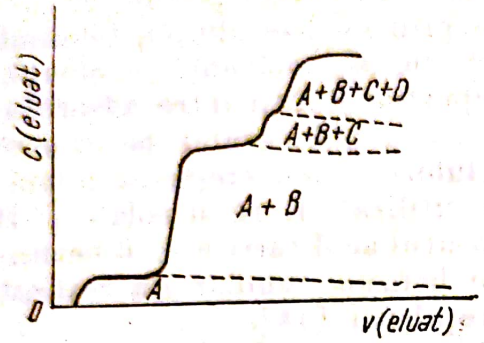



Fig. 3.16 *a*. — Analiza frontală [38].

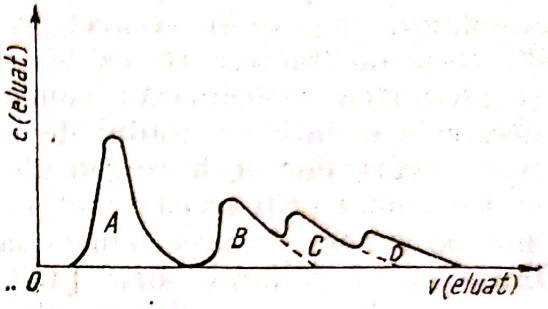



Fig. 3.16 *b*. — Analiza prin eluție [38].

**Analiza prin eluție [39].** O cantitate mică din proba de cercetat este adsorbită în partea superioară a coloanei și apoi este eluată cu un solvent adecvat. Componenții amestecului se deplasează spre baza coloanei cu o viteză caracteristică și apar succesiv în eluant. Curba care reprezintă $m = f(v)$ va conține mai multe picuri (fig. 3.16 *b*).

Deoarece adsorbția este mai puternică în soluții diluate, zonele obținute pe cromatogramă prezintă un front abrupt și o „coadă" care se prelungește progresiv pe întreaga durată a procesului. Drept urmare curbele de eluție vor avea o formă asimetrică.

**Analiza prin înlocuire.** Acest procedeu imaginat de Tiselius [40] permite să se elimine efectul de coadă. Soluția de cercetat este adsorbită la partea superioară a coloanei, caracteristica metodei fiind eluția rea-

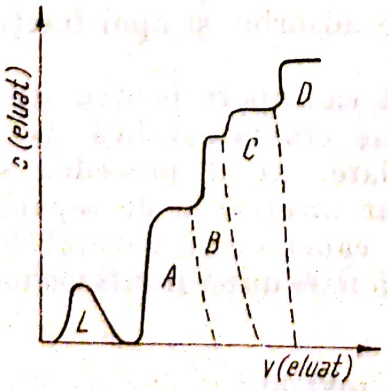



Fig. 3.16 *c*. — Analiza prin înlocuire. *A*, *B*, *C* — Componenți inițiali ai solvitului; *D* — agentul de înlocuire; *L* — component al amestecului mai puțin adsorbit separat prin eluție simplă [39].

lizată cu soluția unui „agent de înlocuire" care, comparativ cu primul solvit, este mult mai puternic adsorbit. Între componenții probei de analizat și agentul de înlocuire se produce un schimb în care succesiv,

Scanned with OKEN Scanner

în funcție de proprietățile fizico-chimice ale acestora, agentul de înlocuire elimină de pe suport solvitul reținut inițial (fig. 3.16 *c*).

**Analiza prin gradient de eluție.** În acest caz, developarea are loc cu ajutorul unui eluant a cărui putere de dizolvare crește progresiv.

Brooks [41] fracționează nitroceluloza prin analiza eluției, folosind amidonul ca suport și acetona amestecată cu alți solvenți ca eluant. Procesul de fracționare are loc datorită proporționalității între adsorbție și greutatea moleculară; concomitent reținerea polimerului pe suport descrește o dată cu gradul de nitrare al celulozei și cu creșterea numărului legăturilor de hidrogen ale solventului utilizat. Kern și colab. [42] au fracționat prin aceeași metodă policondensatul acid tartric—1,6-hexandiol pe suport de uree, eluția făcîndu-se cu benzen. Similar s-a realizat fracționarea poliarabinozei [43] și a polipropilenei [44].

Fracționarea polistirenului prin analiza eluției [45] s-a realizat într-o coloană umplută cu celit, iar eluția s-a produs cu toluen, butanonă sau tetralină.

### 3.5.2. CROMATOGRAFIA DE PARTIȚIE

Această metodă reprezintă o aplicare a principiului adsorbției în contracurent [37]. Componentele sistemului cercetat sînt separate prin distribuția între două faze lichide, dintre care una este mobilă, iar cealaltă fixată prin sorbție pe un suport ce poate fi activ sau inert în procesul de separare.

Metoda se aplică în două moduri: procedeul în bloc (în coloană) și procedeul mono- sau bidimensional (în care separarea se efectuează pe hîrtie cromatografică).

În primul procedeu se folosește o coloană umplută cu silicagel, amidon etc., pe care polimerul dizolvat este adsorbit și apoi fracționat prin desorbție.

În al doilea procedeu se utilizează ca suport pentru substanța de analizat (faza staționară) benzi de hîrtie cromatografică, pe care faza mobilă migrează datorită forțelor capilare. Acest procedeu s-a folosit mai puțin în fracționarea polimerilor, iar încercările de separare a proteinelor [46], a poliamidelor [47] și a cauciucului natural [11], [48], [49] nu au prezentat întotdeauna o fracționare după greutatea moleculară.

### 3.5.3. CROMATOGRAFIA PE SCHIMBĂTORI DE IONI

Această metodă folosește ca fază staționară un schimbător de ioni și ca fază mobilă soluția probei de cercetat. Procedeul a fost utilizat mai puțin în fracționarea polimerilor și în general este posibilă sepa-

rarea după greutatea moleculară numai în cazul polimerilor cu sarcini electrice repartizate uniform pe întreaga lungime a lanțului.

Numeroase observații experimentale [50] au semnalat că rășinile anionice prezintă proprietăți de sită moleculară față de soluțiile polielectroliților. Astfel, trecînd o soluție de polimer printr-o coloană umplută cu rășină anionică, ionii cu dimensiuni mai mari decît porii edificiului structural al suportului vor trece împreună cu componenții neionici, iar anionii cu greutate moleculară mică vor fi reținuți. Această separare arbitrară a greutăților moleculare mici de cele mari este influențată de condițiile experimentale în care se produce. Datele experimentale existente [51] indică 30 Å ca limită între cele două categorii de greutăți moleculare.

Influența gradului de reticulare al rășinii [52], [53] asupra capacității de pătrundere a ionilor este contestată de Samuelson [54], care arată că absența stării de echilibru este cauza modificării vitezei de pătrundere. Hartler [55], [56] completează această apreciere, sesizînd că aceeași cauză conduce la schimbarea limitei de permeabilitate. Această comportare este specifică rășinilor translucide, iar dependența permeabilității de gradul de reticulare caracterizează rășinile poroase. Astfel ultimele repre-

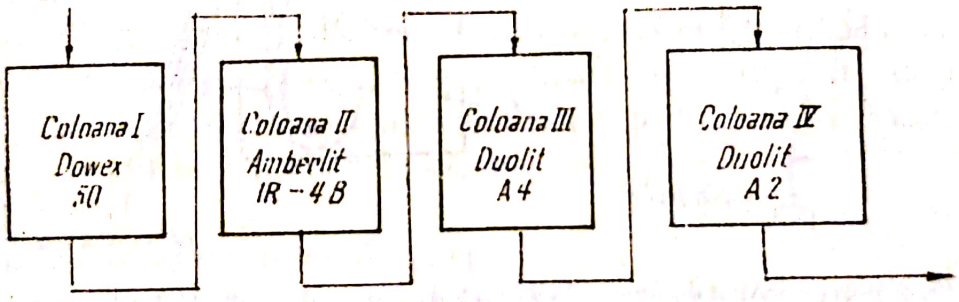



Fig. 3.17. — Baterie pentru fracționarea polielectroliților [55].

zintă materialul potrivit pentru fracționarea polielectroliților după greutatea moleculară. Hartler [55] folosind o baterie de patru coloane (fig. 3.17), umplute cu rășini poroase cu grade diferite de reticulare, reușește să fracționeze acidul polistirensulfonic.

## INDEX EXPERIMENTAL

### Instalația lui Baker-Williams

*Aparatul.* Părțile principale ale instalației (fig. 3.18 *a* și *b*) sînt coloana *A*, refrigerentul *B*, vasul de amestecare *C* care produce gradientul de solvent, rezervorul de solvent *D*, sifonul *E* și colectorul de fracțiuni *F*.

Coloana, construită dintr-un tub de sticlă lung de 35 cm, cu diametrul exterior de 24 mm, este umplută cu bile de sticlă cu $\varnothing = 0{,}1$ mm (ballotină). Introducerea bilelor în instalație se face sub formă de amestec cu solvent slab, avînd compoziția identică cu a eluantului din vasul *C*. La partea inferioară a coloanei se află sudată o placă de sticlă filtrantă *J*,

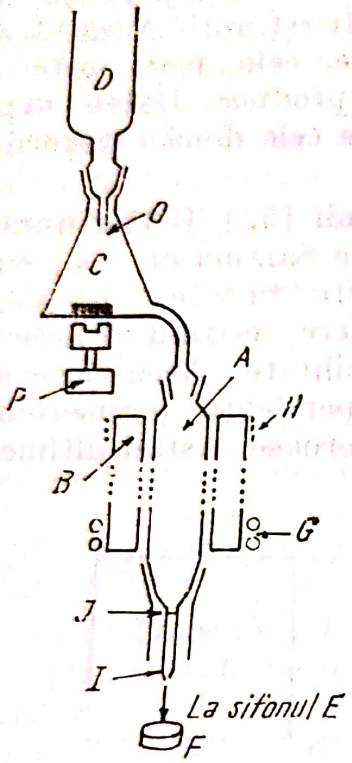



Fig. 3.18 *a*.— Schița de ansamblu a instalației BW. *P* — Agitator magnetic; *O* — capilară [1].

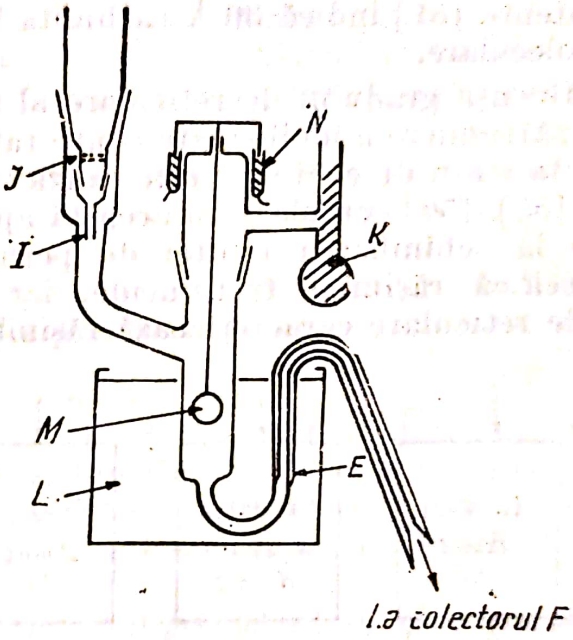



Fig. 3.18 *b*. — Capătul inferior al coloanei (detaliu). Sifonul *K* — vas umplut cu vată îmbibată cu solvent; *M* — plutitor pentru reglarea contactelor de mercur *N* cu colectorul de fracțiuni ]1].

iar mai jos tubul este tras în capilar (*I*), pentru a se putea dirija cu ușurință viteza de curgere. Refrigerentul este o bară de aluminiu *B* lungă de 30 cm, cu diametrul exterior de 50 mm, perforată pe întreaga lungime, formînd astfel un spațiu interior gol cu $\varnothing = 25$ mm. Rezistența electrică *H* și spirala de cupru *G* asigură temperaturile necesare extremității superioare și, respectiv, bazei coloanei (60°C — 10°C).

Partea de sus a figurii 3.18*a* reprezintă instalația pentru obținerea gradientului logaritmic de solvent. Rezervorul *K* saturează cu solvent atmosfera de deasupra porțiunii separate (fig. 3.18*b*), înlăturînd procesele

de evaporare. Baza sifonului este introdusă într-un termostat *L*, menținut la temperatura ce împiedică separarea fazelor (35°C).

*Tehnica de lucru.* Polimerii studiați au fost fracționați în următoarele condiții: gradientul de temperatură de la 60°C pînă la 10°C; gradientul de solvent cuprins între 100% etanol și 100% MEK; volumul vasului de amestecare 150 ml; viteza de curgere 5 ml/h; volumul unei fracțiuni 10 ml.

Fixarea polimerului pe suport: 300 mg polimer dizolvat în 10 ml MEK s-au adăugat peste 30 g bile de sticlă, apoi solventul s-a evaporat cu un suflător de aer cald. În urma acestei operații, s-a obținut o pastă vîscoasă, care s-a adăugat la partea superioară a coloanei. unde a ocupat aproximativ 4 cm din înălțimea totală. În ficare experiență au fost separate 50 de fracțiuni, al căror conținut a fost analizat astfel: soluția de polimer aflată în eprubeta colectoare a fost trecută prin spălare cu MEK într-un pahar de 250 $cm^3$. Polimerul conținut în fracțiune este precipitat prin adăugarea unui exces de alcool metilic. După decantare, precipitatul se usucă la pond constant. Polimerul recuperat din fracțiuni reprezintă 90 % — 95 % din cantitatea luată în lucru. Datele necesare reprezentării curbelor de distribuție s-au obținut prin determinarea greutății moleculare și concentrației unor porțiuni mai mari obținute prin amestecarea mai multor fracțiuni.

**Instalația lui Flowers și colab. [21]**

*Aparatul.* Coloana este formată dintr-o țeavă de cupru cu diametrul de 2,5 cm și lungimea de 90 cm (fig. 3.19). Detaliile privitoare la construcția extremităților coloanei sînt redate în figurile 3.20 și 3.21. Gradientul de temperatură (73°C la vîrf și 23°C la bază) s-a menținut cu ajutorul unei spirale electrice controlată de un releu de temperatură. Baza coloanei este răcită de o spirală metalică prin care circulă apă rece. Regimul caloric al coloanei este controlat continuu, în patru puncte dispuse pe întreaga înălțime a coloanei. Capătul inferior al instalației este construit dintr-o bară de cupru ($\varnothing = 10$ cm) perforată pentru a permite asamblarea părților componente ale coloanei.

*Modul de lucru.* Înaintea introducerii probei, coloana este refluxată 24 de ore cu benzen și apoi o perioadă egală de timp cu alcool etilic. Polimerul (1—10 g) este dizolvat în 50 ml benzen, peste care se adaugă 75 — 100 g de bile de sticlă. După evaporarea parțială a solventului

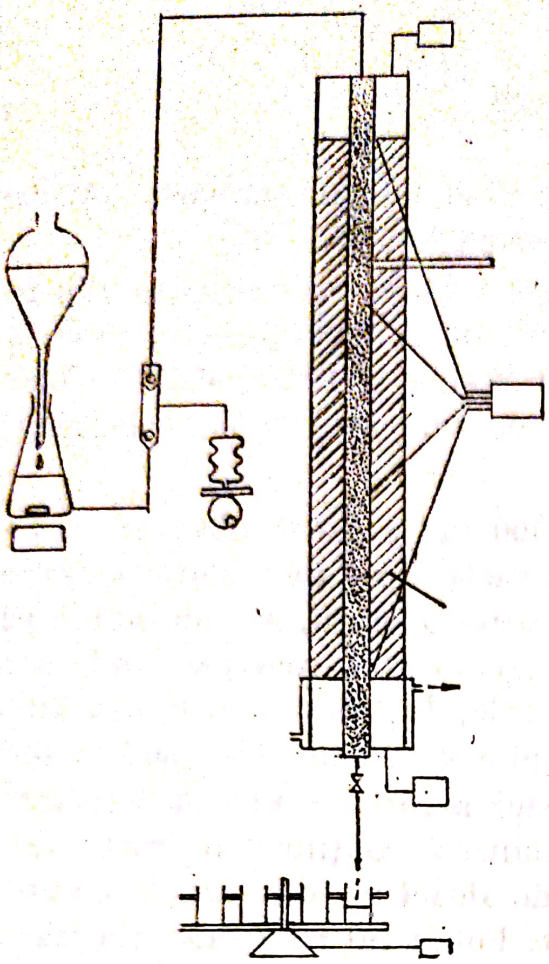


Fig. 3.19

Fig. 3.19. — Aparat pentru fracționarea prin metoda BW [21].

Fig. 3.20. — Capătul superior al coloanei [21].

Fig. 3.21. — Capătul inferior al coloanei [21].

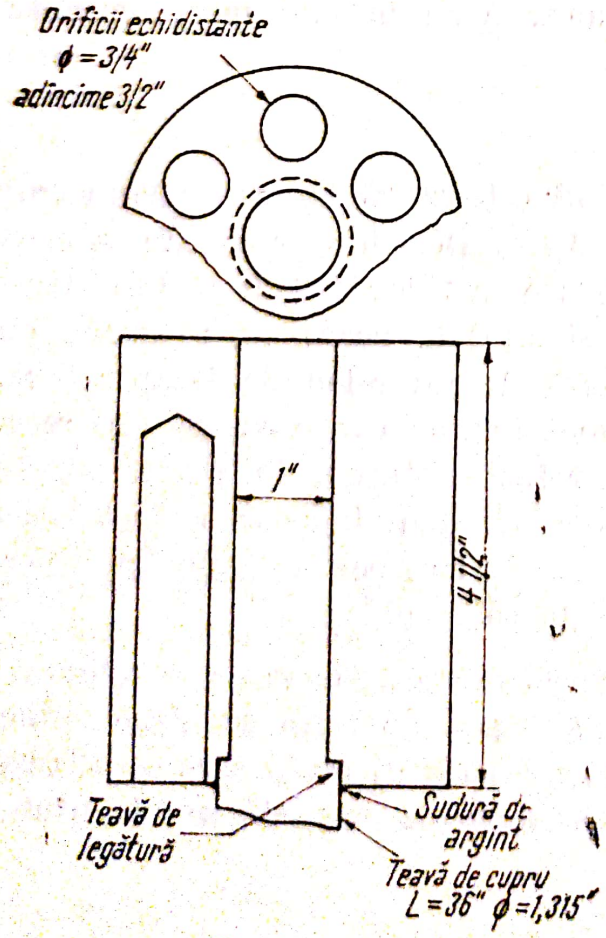



Fig. 3.20

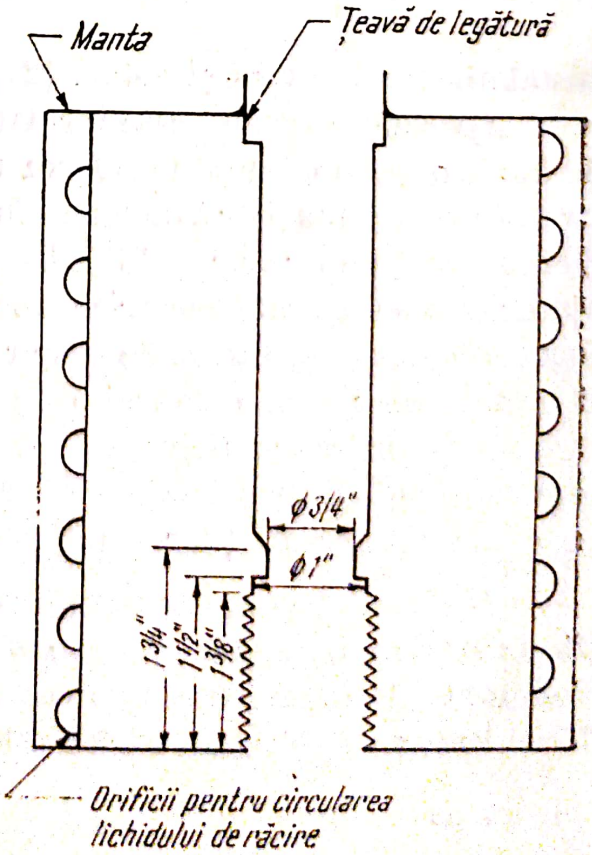



Fig. 3.21

Scanned with OKEN Scanner

sistemul este amestecat cu 50 ml NS (alcool etilic), obținîndu-se o pastă care se introduce în interiorul coloanei la partea superioară.

Viteza de curgere este reglată cu o micropompă la 20 ml/h. Numărul fracțiunilor e dirijat în funcție de solubilitatea și caracteristicile probei. Apariția polimerului în efluent se constată după circa 18 ore de la începutul operației.

**Instalația lui Polacek și colab.** [57]. Figura 3.22 prezintă schița de ansamblu a instalației, iar figura 3.23 puntea pentru controlul gradientului de temperatură. Coloana propriu-zisă este formată din două

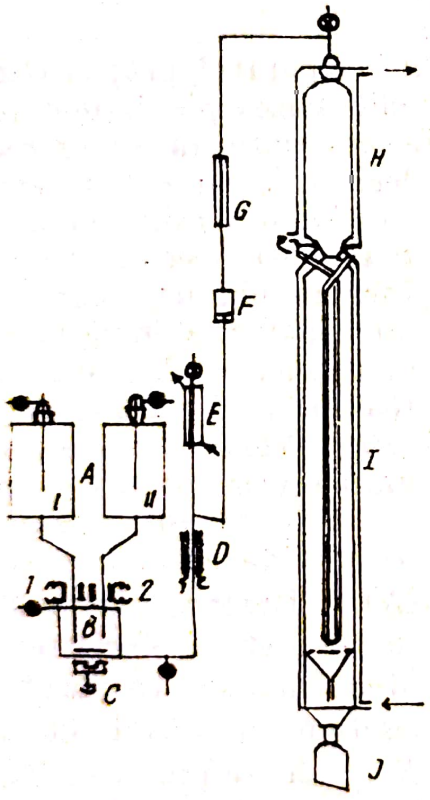



Fig. 3.22. — Aparat pentru fracționarea polimerilor prin metoda BW prin procedeul lui Polacek.
*A* — Rezervor; *B* — vas de amestecare cu două valve solenoide; *C* — agitator; *D* — degazor; *E* — condensator de reflux; *F* — robinet; *G* — capilară; *H* — partea superioară; *I* — partea inferioară; *J* — sifon [57].

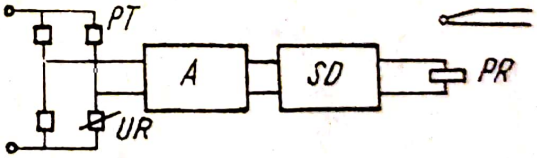



Fig. 3.23. — Puntea pentru controlul gradientului de temperatură.
*PT* — Termometru de platină; *UR* — reostat; *A* — amplificator; *SD* — detector sincron; *PR* — releu polarizat [57].

părți, fiecare din ele fiind prevăzută cu o manta de încălzire. Partea inferioară este încălzită suplimentar și din interior, astfel că secțiunea ei transversală apare sub formă de cercuri concentrice. Partea superioară este umplută cu aproximativ 2 kg de bile de sticlă ($\varnothing$ = 0,1 mm), pe care s-a depus polimer, iar în partea inferioară se află 3,5 kg de bile de sticlă cu același diametru fără polimer. Suportul din partea inferioară se află tot timpul în lichid. Pregătirea pentru fracționare a instalației se face prin detașarea părții superioare și depunerea polimerului pe suport; după asamblare, partea superioară este spălată cu NS.

Scanned with OKEN Scanner

După terminarea fracționării, instalația menținută la limita superioară a gradientului de temperatură se refluxează cu solvent și apoi cu NS. După aceasta, aparatul poate efectua o nouă fracționare.

*Tehnica de lucru.* Coloana se umple cu bile de sticlă, iar pe 1/5 din suport se depune polimerul. După eliminarea aerului din instalație, coloana este încălzită la 50°C și refluxată cu azot. După răcire la 12 — 14°C, coloana menținută continuu sub vid se umple cu metanol. Procedeul de umplere sub vid este avantajos, pentru că elimină posibilitatea de rămînere a aerului în spațiul interstițial. După această pregătire, instalația se asamblează la vasul de amestecare. Viteza de curgere este de 14 ml/h.

**Instalația lui Schneider și colab.** [58]. Aparatul propus (fig. 3.24) urmărește înlăturarea a două neajunsuri: eliminarea pierderilor de eluant (care modifică gradientul de solvent efectiv) datorită scurgerilor prin legăturile cu șlif și eliminarea bulelor de aer din eluant. Pentru realizarea acestor scopuri, autorii au eliminat toate șlifurile, iar legăturile între principalele componente ale instalației s-au realizat prin garnituri de teflon (*PF*). Vasul de amestecare se umple prin partea superioară cu solvent cald degazat și apoi se închide cu un dop de nylon (*NC*). Rezervorul funcționează ca un sistem Mariotte, menținînd nivelul constant al lichidului în vasul de fierbere *B*, unde se produce degazarea. Legătura dintre *B*, *M* și *R* se realizează cu un tub de polietilenă (*T*). Partea inferioară este răcită prin canalele *W*, aflate în interiorul mantalei de aluminiu. Etanșeitatea sistemului manta de aluminiu-coloană se asigură prin garnitura circulară *O*. Aceasta permite umplerea spațiului dintre manta și coloană cu ulei mineral.

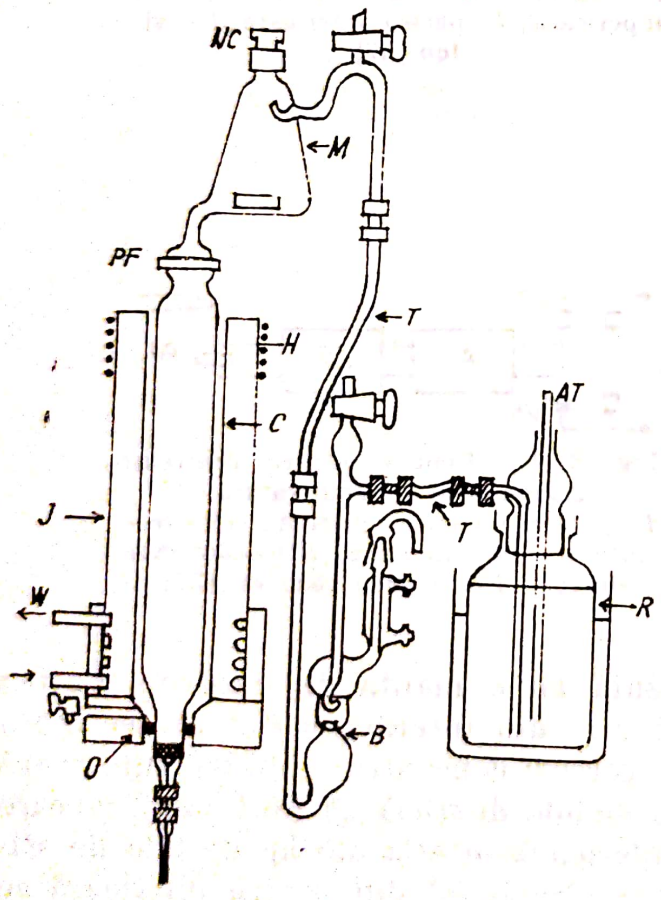



Fig. 3.24. — Instalație modificată pentru fracționare prin metoda BW.
*H* — Încălzitor; *J* — manta de aluminiu; *C* — coloană; *AT* — tub de legătură cu atmosfera [58].

Scanned with OKEN Scanner

## Fracționarea microanalitică a polimerilor prin metoda BW [7]

Aparatul folosit este prezentat în figura 3.25. Principial, instalația nu se deosebește decît prin colectorul de fracțiuni care, în acest caz, constă dintr-o bandă de hîrtie cromatografică, rulată de un motor cu

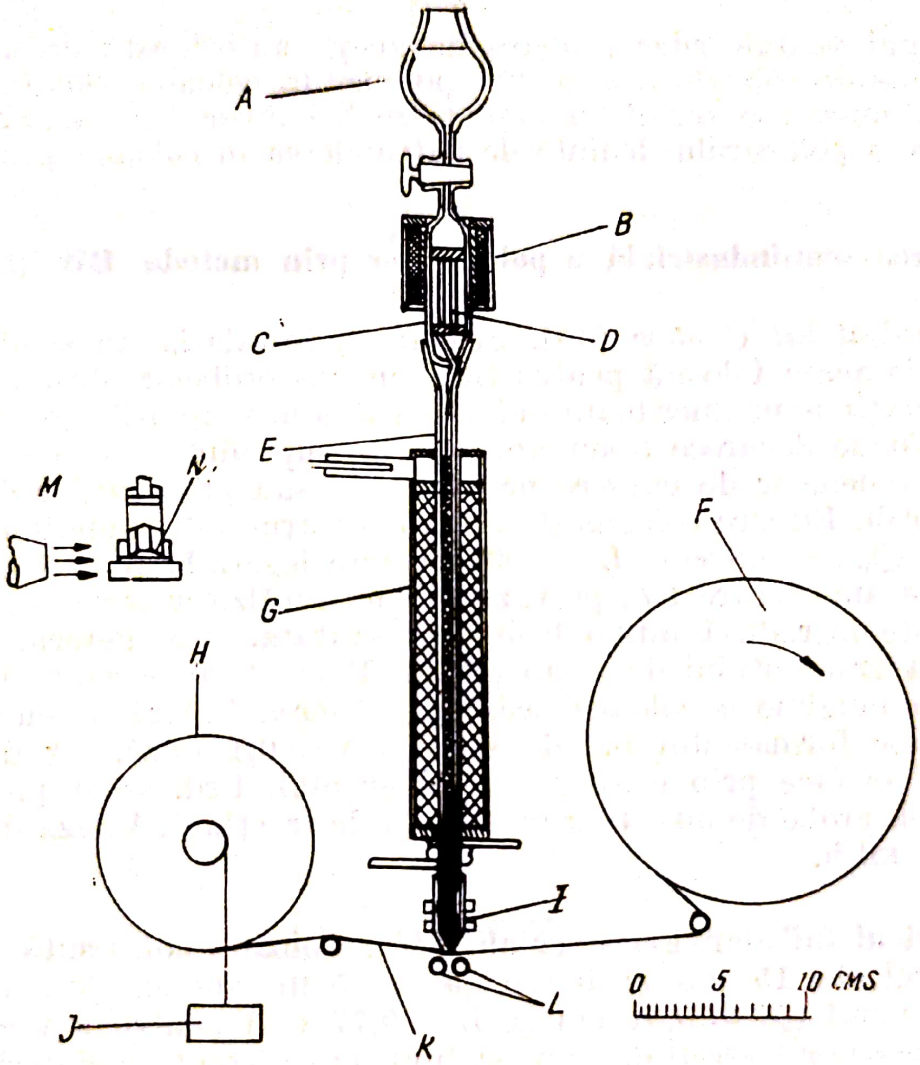



Fig. 3.25. — Fracționarea microanalitică a polimerilor.
*A* — Rezervor; *B* — spirală; *C* — vas de amestecare; *D* — agitator de teflon; *E* — pipetă de 1 ml; *F* — suport circular; *G* — manta de termostatare; *H* — suport circular pentru hîrtia cromatografică; *I* — pulverizatorul efluentului; *J* — contragreutate; *K* — bandă de hîrtie mobilă; *L* — încălzitoare: *M* — uscător; *N* — secțiune de detaliu a pulverizatorului [7].

o viteză constantă. Sistemul este adecvat pentru acizii aminici care devin vizibili direct pe hîrtia cromatografică. Pentru polimeri, sistemul continuă să fie utilizat numai cînd aceștia sînt colorați sau marcați. Dacă

acest lucru nu este posibil, banda de hîrtie trebuie secționată, iar porțiunile astfel obținute se eluează separat. Folosirea unui pulverizator permite împrăștierea uniformă a efluentului pe banda de hîrtie.

### Instalația lui Tarakanov și Okunev [59]

Scopul modificărilor propuse de acești autori este de a înlătura posibilitatea de colmatare a gelului polimer în coloană. Soluția polimerului este introdusă direct în eluant, realizîndu-se prin aceasta o prefracționare a polimerului înainte de pătrunderea în coloana propriu-zisă.

### Fracționarea semiindustrială a polimerilor prin metoda BW (tabela 10)

*Procedeul lui Cantow* [60]. Principial, instalația nu se deosebește cu nimic de aceea folosită pentru fracționarea probelor obișnuite. Majorarea cantității de polimer luată în lucru are ca urmare utilizarea în paralel a șase coloane deoarece o singură coloană supradimensionată poate da naștere fenomenelor de curgere preferențială sau gradienților de temperatură laterali. Fiecare coloană (fig. 3.26) construită din aluminiu ($\varnothing_{int.} = 2{,}5$ cm, $\varnothing_{ext.} = 3{,}8$ cm, $L = 100$ cm) este legată la partea superioară de vasul de amestecare *FL*, prevăzut cu un încălzitor termoreglat. Baza coloanei este introdusă într-o baie termostatată, care determină limita inferioară a gradientului de temperatură. Patru termocupluri distribuite pe întreaga lungime a coloanei asigură scăderea liniară a temperaturii. Suportul este format din bile de sticlă ($\varnothing = 0{,}1$ mm), iar depunerea polimerului se face prin evaporarea solventului. Prin acest procedeu se pot fracționa probe de 30—40 g în 10—23 de fracțiuni. Viteza de curgere este de 80 ml/h.

**Procedeul lui Slonaker și colab.** [49]. Coloana construită din oțel cu diametrul de 15 cm și lungimea de 5 m este umplută cu bucăți cilindrice de oțel ($\varnothing = 0{,}07$ cm și $L = 0{,}77$ cm) pentru a preveni formarea gradienților laterali de temperatură. O rezistență metalică asigură, prin frecvența spirelor, gradientul de temperatură de-a lungul coloanei, care este verificat cu mai multe termocupluri distribuite pe întreaga înălțime a instalației.

Polimerul este dizolvat în 15 l amestec de S—NS. Raportul dintre cei doi componenți este astfel ales, încît gradientul de solvent să poată determina dizolvarea și precipitarea completă a polimerului. Soluția de polimer introdusă la partea superioară a coloanei este spălată cu 45 l NS. Amestecul dizolvant și NS folosit la spălare constituie prima fracțiune. După umplerea coloanei cu NS, se aplică gradientul de temperatură. Instalația permite fracționarea a 800 g polimer în fracțiuni a cîte 50 g.

Scanned with OKEN Scanner

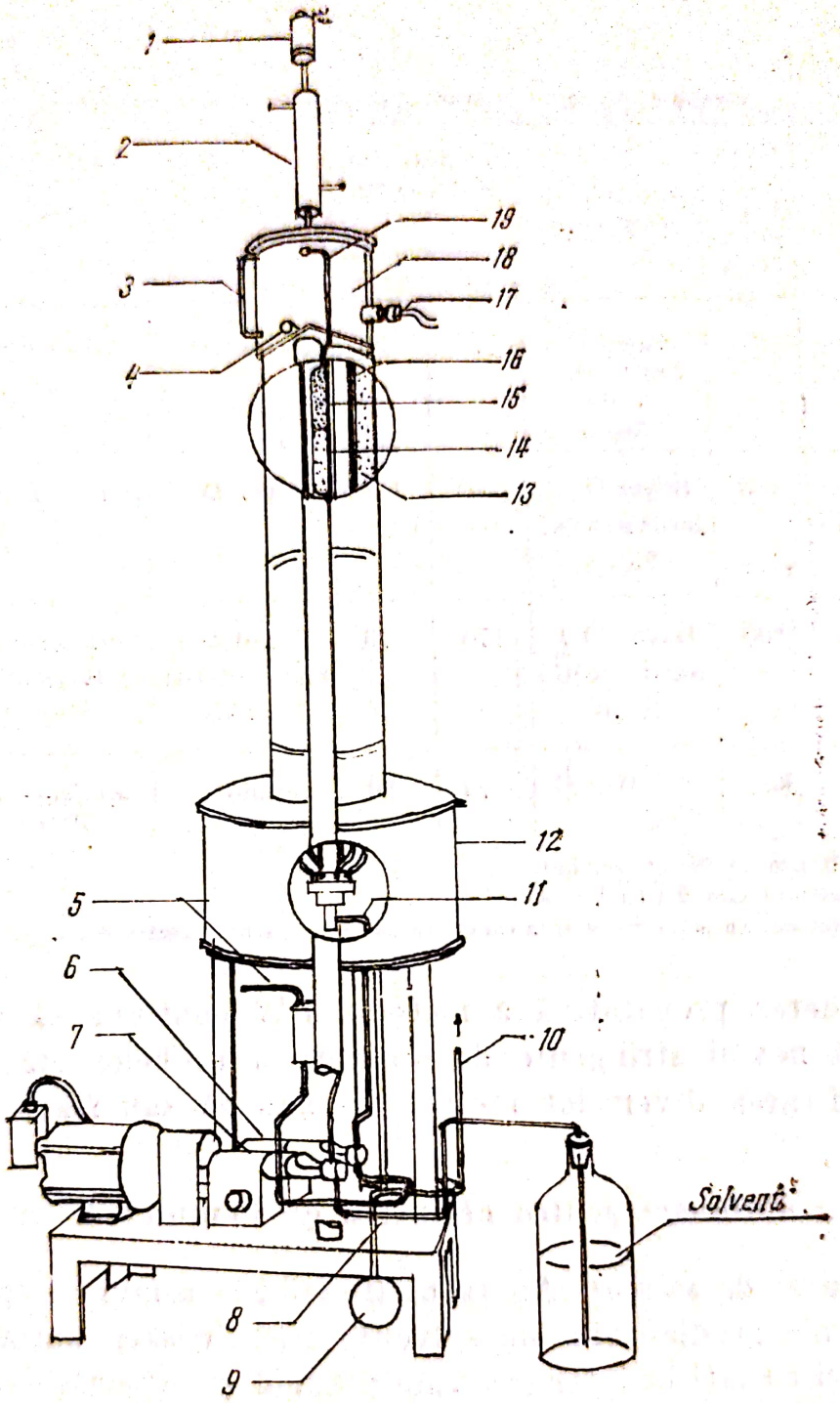



Fig. 3.26. — Coloană folosită pentru fracționarea semiindustrială a polimerilor [60].
*1* — Motor de agitare; *2* — condensor; *3* — sticlă de nivel; *4* — termostat; *5* — conductă pentru azot; *6* — pompă pentru soluție; *7* — pompă pentru solvent; *8* — evaporator; *9* — culegător; *10* — conductă de vacuum; *11* — ieșire soluție; *12* — baie termostatată; *13* — izolație; *14* — umplutură fără polimer; *15* — umplutură pe care s-a depus polimer; *16* — unul din cele șase tuburi izolatoare; *17* — încălzitor; *18* — vas de amestecare; *19* — conductă pentru solvent.

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 10 [49]*

**Condiții de fracționare semiindustrială utilizate pentru diferiți polimeri**

| Polimer | Cantitate luată în lucru/g | Amestec de depunere | Temperatura de depunere °C | | S | NS | Temperatura de fracționare °C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | vîrf | bază | | | vîrf | bază |
| Polietilenă cu densitate mică | 200 | Bayol D / butilcarbitol[b] 50/50 | 90 | 30 | Bayol D[a] | butilcarbitol | 160 | 110 |
| Polietilenă cu densitate mare | 100 | Bayol D / butilcarbitol 90/10 | 160 | 115 | Bayol D | butilcarbitol | 170 | 130 |
| Polipropilenă | 100 | Bayol D / butilcarbitol 70/30 | 170 | 75 | Bayol D / butilcarbitol 70/30 | butilcarbitol / Bayol D 90/10 | 180 | 140 |
| Polieter | 800 | c) | 40 | 30 | etanol | apă/etanol 70/30 | 40 | 30 |

a) Bayol D este un distilat petrolifer.
b) Butilcarbitolul este 2, 2-butiloxietanol.
c) Polieterul este un lichid viscos și în consecință nu necesită solvent pentru depunere.

Extinderea preparativă a metodei BW continuă să prezinte interes datorită nevoii stringente de obținere a probelor standard folosite pentru verificarea diverselor metode de analiză sau fracționare [61 A].

## Instalații automate pentru obținerea gradientului de solvent [61]

*Gradientul de solvent.* Aparatul (fig. 3.27) asigură obținerea diferitelor forme ale gradientului de solvent prin dirijarea automată a celor doi termistori situați la interfața vapori-lichid și respectiv la fundul vasului. Cei doi termistori sînt cuplați prin intermediul unei punți Wheatstone, care, atunci cînd ambii se află în lichid, nu produce nici un semnal; o dată cu trecerea vîrfului termistorului superior în vapori, conductivitatea termică scade, producînd creșterea temperaturii și implicit scăderea rezistenței electrice. În acest moment, puntea se dezechilibrează și produce un semnal electric, care determină introducerea în vasul de amestecare a unei cantități de lichid suficientă pentru a situa din nou

vîrful termistorului superior la interfață. Cînd termistorul superior are poziție fixă, gradientul de solvent are formă logaritmică. Mișcarea lui cu ajutorul unui programator determină obținerea unor forme speciale ale gradientului de solvent.

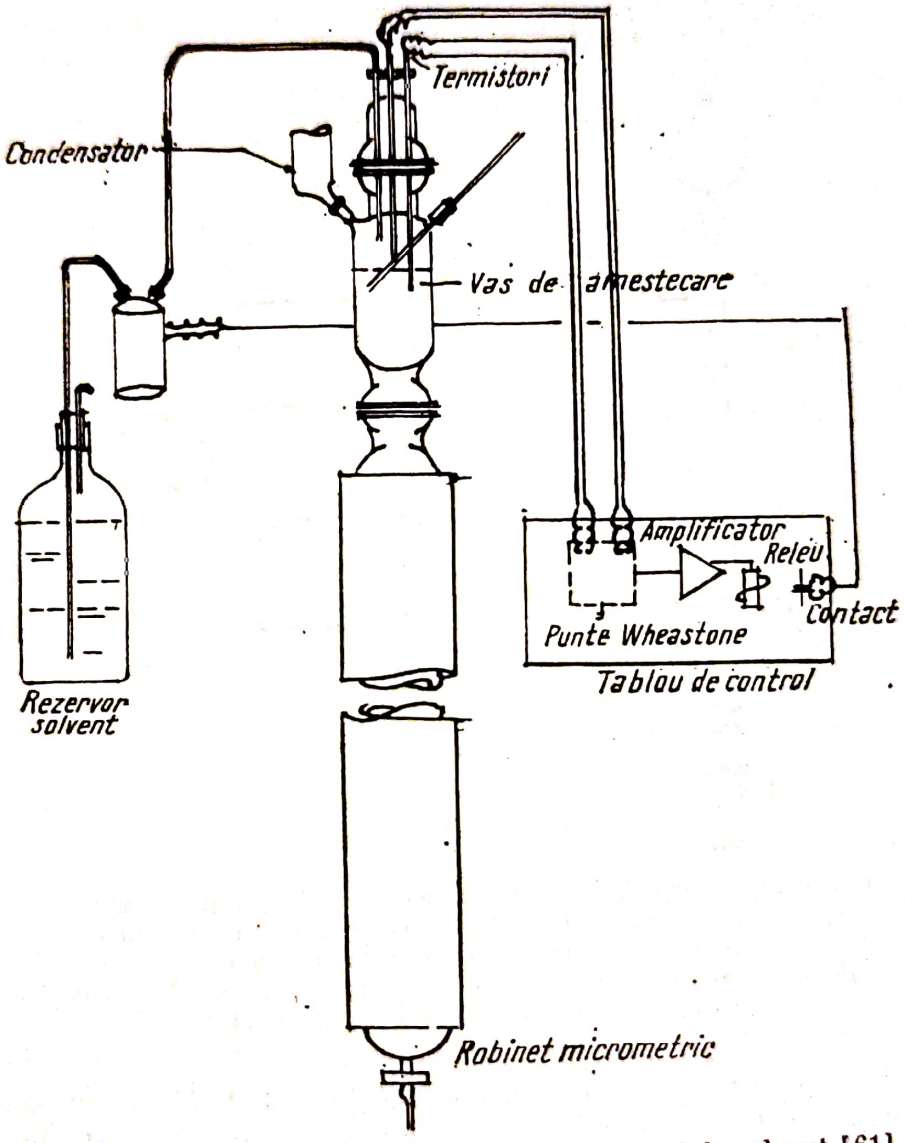



Fig. 3.27. — Aparat pentru obținerea gradientului de solvent [61].

## Instalație pentru reglarea debitului de curgere

Aparatul se compune din două detectoare fotoelectrice de nivel (fig. 3.28), un circuit de comparare, un tub gradat și un robinet solenoid. Funcționarea acestei instalații asigură constanța debitului de curgere

a eluantului, însă obținerea ei ridică probleme de tehnică care majorează costul instalației de fracționare. Coloanele de fracționare prin metoda BW pot fi cuplate cu diferite aparate pentru a obține scurtarea duratei

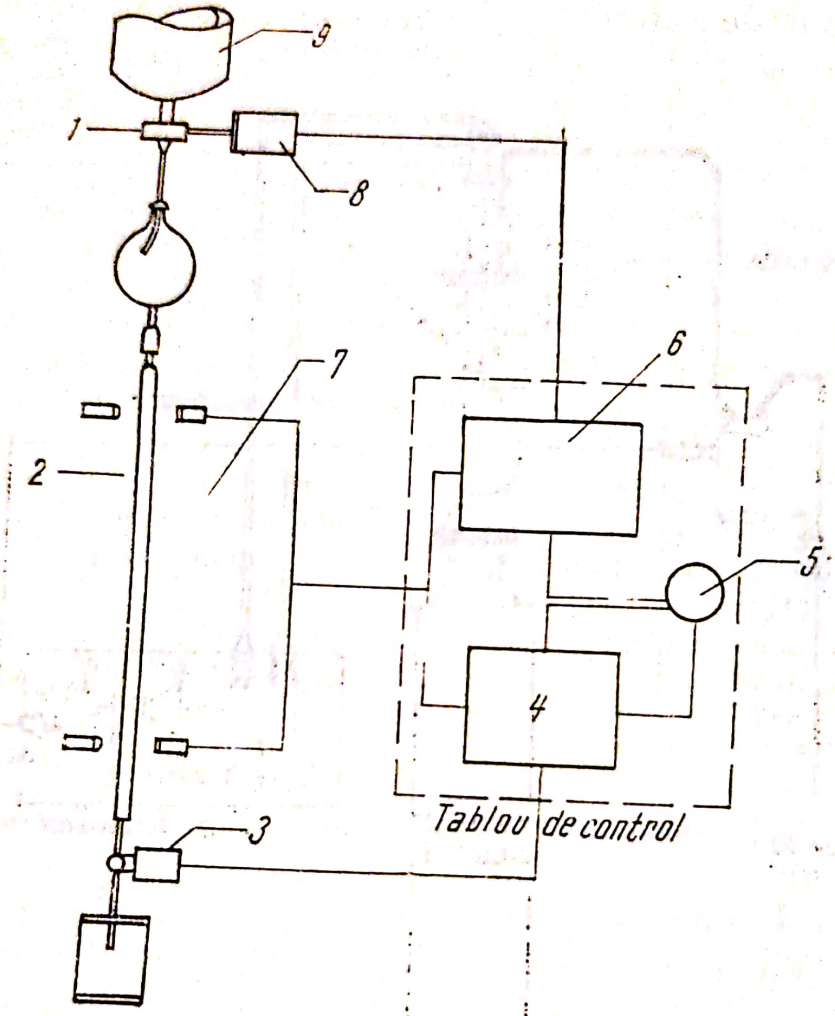



Fig. 3.28. — Instalație pentru reglarea debitului de curgere. *1* — Robinet micrometric; *2* — coloană gradată; *3* — închidere solenoidă; *4* — circuit de control; *5* — motor; *6* — circuit de comparare; *7* — detector electronic de nivel; *8* — motor; *9* — coloană de fracționare [61].

experimentului sau mărirea exactității rezultatelor. În acest sens remarcăm realizarea lui Cantow [62], care cuplează un aparat de difuzie a luminii pentru a putea determina continuu greutatea moleculară a fracțiunilor obținute.

## ANEXĂ

**Compuși macromoleculari fracționați prin metoda BW**

| Polimerul | S/NS | Gradient de temperatură/°C | Obs. | Referința |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | **POLIMERI SINTETICI** | | | |
| Polialcane | benzen-etanol | 20—60 | | [30] |
| Polietilenă | eter de petrol tetralină/ | — | | |
| | butilcelosolv | 110—160 | | [49], [63] |
| | ,, | 110—160 | | [23] |
| Polietilentetrafluorură | dioxan | — | | [64] |
| Poliizobutilenă | benzen/acetonă | 28—50 | | [60] |
| | benzen/butanonă | 40—90 | | [64] |
| | toluen/metanol | — | | [65] |
| | 2-metilheptan | — | | [66] |
| | xilen/*n*-propanol | 10—60 | | [67] |
| Polipropilenă | tetralină/butilcarbitol | 140—180 | | [49] |
| | ,, | 140—180 | | [68] |
| Polistiren | butanonă/etanol | 10—60 | | [1], [30], [14] |
| | ,, | 12—65 | | [12] |
| | ,, | 40—70 | | [25], [58] |
| | ,, | — | | [69] |
| | toluen/etanol | — | | [70] |
| Polibutadienă | benzen/etanol | 15—60 | *cis* 1,4 | [31] |
| | diizobutilen/izooctan | 40—70 | | [71] |
| Polimetilmetacrilat | butanonă/ciclohexan | 10—60 | | [72] |
| | butanonă/etanol, ciclohexan | — | | [32] |
| Polietilenoxid | | | | [73] |
| Acid izoftalic + anhidridă maleică + propilenglicol | acetonă/*n*-heptan | 27—50 | | [74] |
| Acid succinic + hexandiol | butanonă/ciclohexan | 25—60 | | [75] |
| Polietilentereftalat | acid trifluoracetic/cloroform | — | | [76] |

Scanned with OKEN Scanner

*(continuare) Anexă*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Poli-ε-caprolactamă | acid formic/apă | — | | [77] |
| Poli-γ-benzilglutamat | fenol, etanol/etanol, apă | — | | [78] |
| Siliconi | etanol/metanol | | | [79] |
| Cauciuc | **POLIMERI NATURALI**<br>ciclohexanonă<br>cloroform/metanol, apă | —<br>— | | [80]<br>[81] |
| | **COPOLIMERI** | | | |
| 1-Dodecan + 1-octadecan | benzen/etanol | 23—73 | | [21] |
| poliizobutilenă + stiren | ciclohexan/izopropanol | 25—60 | | [82] |
| cauciuc + metilmetacrilat | petrol nafta/benzen | 18—50 | | [82] |

**Compuși macromoleculari fracționați prin adsorbție cromatografică (procedeul eluție simplă) [90]**

| Polimer | Solvent | Adsorbant | Eluant | Referință |
|---|---|---|---|---|
| Cauciuc natural | 4 : 1 benzen-etanol | negru animal | 1 : 1 $CS_2$-$CCl_4$ | [83] |
| Acetat de celuloză | acetonă | cărbune | dioxan | [84] |
| Nitroceluloză | acetonă | cărbune | 2 : 1 eter etilic-alcool | [85] |
| | acetonă, ciclohexan | amidon | acetonă, ciclohexan, metanol | [41] |
| Polipropilenă | eter de petrol | silicagel | 1 : 1 eter de petrol-metanol | [86] |
| Poliizobutilenă | toluen, metanol | negru de fum, cărbune activ | toluen | [66],[87] |

*(continuare) Anexă*

| Polimer | Solvent | Absorbant | Eluant | Referinţă |
|---|---|---|---|---|
| Polistiren | — | uree | — | [42],[45] |
| Polivinilacetat | — | uree | — | [42] |
| Tiocol | dioxan | silicagel | dioxan | [88] |
| Politartrat de hexametilenglicol | benzen | uree | benzen | [42] |
| Politereftalat de glicol | 1 : 4 acid trifluoracetic-cloroform | cărbune activ | 1 : 9 acid trifluoracetic-cloroform | [76] |
| Poliizopren | — | — | — | [85] |
| Polibutadien+stiren | — | — | — | [85] |
| Buna S | — | — | — | [85] |
| G.R.S. | toluen-metanol<br>cloroform | negru de fum<br>,, | toluen<br>cloroform | [87]<br>[89] |
| Polibutadienă (perbunan N) | toluen-metanol | ,, | toluen | [87] |

**Compuşi macromoleculari fracţionaţi prin adsorbţie cromatografieă (procedeul eluţie cu gradient)** [38]

| Polimer | Solvent | Adsorbant | NS | Eluant | Referinţă |
|---|---|---|---|---|---|
| Acetat de poliarabinoză | — | cărbune | acetonă | cloroform, piridină, acid acetic | [43] |
| Nylon | — | silicagel | apă-acid formic | acid formic | [90] |
| Polioxipropilenglicol | — | alumină activată | eter izopropilic | acetonă | [91] |
| Siliconi | metanol | cărbune vegetal | metanol | etanol, eter etilic | [88] |

# BIBLIOGRAFIE


1. C. A. Baker și R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., **1956**, 2 352,
2. I. M. Hais și K. Macek, *Cromatografia pe hîrtie*, Edit. tehnică, București, 1960, p. 28.
3. G. V. Schultz, G. Berger și A. G. R. Scholtz, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **69**, 856 (1956).
4. G. Talamini și G. Vidotto, Chimica e Industria, **47**, 270 (1965).
5. G. V. Schultz, P. Deusen și A. G. R. Scholtz, Makromol. Chem., **69**, 47 (1963).
6. A. Cosani, E. Peggion, E. Scofone și A. S. Verdini, Makromol. Chem., **97**, 113 (1966).
7. R. S. Caplan, J. Polymer Sci., **35**, 409 (1959).
8. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, p. 341.
9. H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths, Londra, 1956, p. 252.
10. P. D. Powers, Ind. Eng. Chem., **42**, 2558 (1950).
11. R S. Caplan, Lectures, Monograph and Reports, nr. 5, **1956**.
12. D. C. Pepper și P. P. Rutherford, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 100 (1959).
13. N. S. Schneider, J. D. Loconti și L. G. Holmes, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 251 (1960).
14. N. S. Schneider, J. D. Loconti și L. G. Holmes, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 354 (1961).
15. D. Feldman, N. Simionescu și C. Uglea, Plast. Mod. et Elast, **1966**, 141.
16. N. Simionescu, C. Uglea și D. Feldman, Cell. Chem. and Technol., **1**, 199 (1967).
17. N. S. Schneider, Analyt. Chem., **33**, 1829 (1961).
18. Q. A. Trementozzi, R. T. Steiner și P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2070 (1952).
19. J. F. Hodben și H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci., **11**, 365 (1953).
20. J. Koral, R. Ullman și F. R. Eirich, J. Phys. Chem., **62**, 541 (1958).
21. D. L. Flowers, W. A. Hewett și R. D. Mullineaux, J. Polymer Sci., A-1, **2**, 2305 (1967).
22. W. A. Hewett, R. C. Jones și L. E. Lorensen, U. S. Pat., 2. 895.915 (1959).
23. J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker și H. W. Coover Jr., J. Polymer Sci., **47**, 307 (1960).
24. R. Waach, A. Rembaum, J. D. Coombes și M. Swarc, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2026 (1957).
25. N. S. Schneider și L. G. Holmes, J. Polymer Sci., **38**, 552 (1959).
26. G. V. Schultz, A. Scholtz și R. V. Figini, Makromol. Chem., **57**, 220 (1962).
27. L. D. Moore, G. R. Grear și J. O. Sharp, J. Polymer Sci., **59**, 339 (1962).
28. M. F. Vaughan și J. H. S. Green, Soc. Chem. Ind. (Londra), Monograph, **17**, 81 (1963).
29. R. S. Porter și J. F. Johnson, *Polymer Fractionation*, Academic Press, New York, 1967, p. 118.
30. J. L. Jungnickel și P. T. Weiss, J. Polymer Sci., **49**, 437 (1961).
31. W. Cooper, G. Vaughan și J. Yardley, J. Polymer Sci., **59**, S 2 (1962).
32. T. J. R. Weakley, R. J. P. Williams și J. D. Wilson, J. Chem. Soc., **1960**, 3963.
33. J. Polacek, I. Kössler și J. Vodehnal, J. Polymer Sci., A-1, **3**, 2511 (1965).
34. W. J. Morris și R. Schermann, Nature, **160**, 674 (1947).
35. A. B. Bestul și H. V. Belcher, J. Appl. Phys., **24**, 1011 (1953).
36. M. Guzman, *Progress in High Polymers*, Haywood & Comp., 1961, vol. I, p. 189.


Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 4

# FRACȚIONAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN CROMATOGRAFIE PE GEL PERMEABIL

Fracționarea polimerilor pe baza legăturii dintre solubilitate și gradul de polimerizare a speciilor moleculare prezintă neajunsurile arătate în capitolul 1 al acestei lucrări. Eficiența metodelor de fracționare descrise pînă acum, exprimată prin legea de distribuție Schultz-Bronsted (relația (1.18)), este condiționată direct de stabilirea echilibrului termodinamic între fazele separate. Erorile, generate în special de nerealizarea acestui echilibru, reprezintă cauza abaterilor de la realitate a curbelor de distribuție determinate experimental și, implicit, a concluziilor greșite care rezultă din acestea. În același sens participă și sensibilitatea relației greutate moleculară-solubilitate față de neomogenitatea compoziției și structurii chimice a probei.

Acumularea în timp a datelor o dată cu dezvoltarea chimiei macromoleculare a impus folosirea unor noi metode de fracționare care să satisfacă cerința cunoașterii amănunțite a polidispersiei polimerilor. Paralel, cercetările în acest domeniu urmăresc reducerea duratei experimentului pentru ca determinarea curbelor de fracționare să devină o metodă de analiză curentă în laboratoarele uzinale. Acest deziderat s-a realizat prin aplicarea și dezvoltarea în chimia macromoleculară a filtrării pe gel, metodă frecvent folosită în biochimie ca mijloc de separare și purificare a produselor biologice.

*Istoric.* Existența unui proces de fracționare la contactul unui amestec molecular cu un gel poros a fost observată încă din 1925 de către Ungerer [1]. Cu această ocazie s-a constatat reținerea selectivă în gel (în acest caz cleiul) a ionilor în funcție de greutatea lor moleculară. Un fenomen similar s-a produs dacă în locul cleiului s-au folosit adsorbanți ionici (permutiți sau zeoliți) sau neionici [2]—[7].

Filtrarea pe gel ca metodă de separare sau identificare s-a dezvoltat cu precădere în chimia biologică. Izolarea diferitelor produse obținute în procesele de biosinteză, punerea în evidență a substanțelor rezultate în urma acțiunii degradative a enzimelor, caracterizarea sau determinarea greutății moleculare a proteinelor reprezintă cîteva din domeniile de aplicare a acestei metode.

Agar-agarul, sticla, cărbunele activ și amidonul din cartofi sînt exemple de materiale poroase folosite ca suport pentru investigarea produselor biologice prin filtrarea pe gel.



Scanned with OKEN Scanner

Datele conținute în tabela 1 constituie dovada ponderii acestei metode ca mjloc de analiză în chimia biologică. Totodată ele au servit ca punct de plecare în interpretarea și stabilirea mecanismului după care are loc separarea la contactul dintre materialul poros și amestecul considerat.

*Tabela 1*

| Substanța cercetată | Scopul | Referințe |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Diferite substanțe | separare, greutate moleculară | [8] |
| Peptide din cazeină | separare de cazeină | [9], [53] |
| Venin de șarpe | separarea componenților | [10] |
| Pepsină | purificare | [11] |
| Mucopolizaharide | separare | [12] |
| Ser uman | ” | [13] |
| Fosfataze acide | ” | [14] |
| Proteine | ” | [15], [16], [64], [68] |
| | greutate moleculară | [32], [40] |
| | informații asupra structurii | [19], [39], [63] |
| | separarea compușilor cu fenolul | [41] |
| | separarea stronțiului | [42] |
| | purificare | [45], [46], [51] |
| | fracționare | [54], [62], [65] |
| Hemoglobină | clarificarea structurii | [17], [21] |
| Hormon paratiroidian bovin | desalifierea produsului separat | [18] |
| Histidină | purificarea produselor de sinteză | [20] |
| β-Amiloză | purificare | [22] |
| Enzimă proteolitică | ” | [23] |
| Peptide | separarea produselor de degradare | [24] |
| Galactokinază | separare | [25] |
| Plasminogen uman | purificare | [26] |
| Apocarboxipeptidază | mecanismul de refacere a activității sub influența ionilor $Zn^{2+}$ | [27] |
| Albumine serice | izolare, caracterizare | [28] |
| ADN | separare de fenol | [29] |
| Ser uman | studiu general | [30] |
| Alte substanțe biologice | greutate moleculară | [31] |
| α- și β-lactoglobulină | studiul degradării enzimatice | [33] |
| — | separarea soluțiilor tampon | [34] |
| Acizi aminici | studiu cromatografic | [35], [36], [68] |
| Polipeptide | fracționare | [37] |
| Bilă umană | separare | [38] |

*Tabela 1* (continuare)

| Substanța cercetată | Scopul | Referințe |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Hormoni de creștere marcați | separarea produselor | [43] |
| Virusul mozaicul tutunului | separare | [44] |
| Oestrogen urinar | purificare | [47] |
| Antigene | aprecierea mărimii | [48] |
| Proteine toxice | separare | [49] |
| γ-Globuline umane | degradare | [50] |
| R.N.A. | fracționare | [52] |
| Fosfodiesterază | purificare | [55] |
| 5′-Nucleotidază | ,, | [55] |
| Lecitinază A | ,, | [55] |
| Acetilcolinesterază | ,, | [55], [56] |
| Enzime celulozice | izolare | [57] |
| Dizaharidază intestinală umană | separare | [58] |
| Fosfatază acidă din *Escherichia coli* | purificare | [59] |
| Anticorpi | izolare de antigene cu greutate moleculară mică | [60] |
| Glicopeptide | izolare de glicoproteine | [61] |
| Vasculokinază | purificare | [66] |
| Chimotripsină | ,, | [67] |
| Alte substanțe | ,, | [68]—[86] |

Este interesant că această metodă, atît de folosită astăzi în chimia macromoleculară, a fost teoretizată și interpretată pe baza materialului experimental propriu chimiei biologice. Datele din literatură, specifice polimerilor, au servit doar la completarea descrierii acestui proces și în general justifică, fără să poată prevedea comportarea substanțelor macromoleculare în timpul fracționării. Înseși denumirile „filtrare pe gel" — în biologie — și „cromatografie pe gel permeabil" (CGP) — în chimia macromoleculară — nu cuprind în totalitate aspectele procesului de separare. Ca și în alte cazuri, nomenclatura are în vedere mai mult asemănarea tehnicii experimentale, deoarece principial CGP se deosebește de metoda cromatografică obișnuită.

## 4.1. NATURA SEPARĂRII

Mecanismul și natura fenomenelor care determină separarea speciilor la suprafața și în interiorul particulelor de gel nu sînt bine definite [87]. Caracterul fracționării și factorii care influențează separarea

constituie caracteristici necunoscute ale acestei metode. Incert este și modul în care se stabilește echilibrul între faze; caracterul reversibil sau dinamic, influențat sau nu de difuzie a partiției speciilor între gel și faza mobilă, este apreciat doar ipotetic, datele experimentale oferind ipotezelor teoretice dovezi neconcludente.

Considerînd CGP în contextul tuturor metodelor de fracționare cunoscute, constatăm că nu poate fi încadrată în nici una din categoriile formate mai înainte. CGP se deosebește de metodele de fracționare prin solubilitate datorită lipsei treptei de neomogenizare a sistemului, iar de cele cromatografice prin caracterul separării și prin succesiunea greutăților moleculare ale fracțiunilor. Aceasta califică drept nelogică introducerea ei în categoria metodelor cromatografice de fracționare. La aceasta se adaugă și faptul că, spre deosebire de cromatografia obișnuită, în CGP eluantul își păstrează compoziția constantă în timpul procesului de fracționare.

Încercările de teoretizare a procesului de filtrare pe gel se bazează pe mai multe ipoteze, fiecare din ele confirmate în parte de datele experimentale. Din nefericire, nici una din teoriile propuse nu cuprinde toate aspectele procesului și, în consecință, concluziile lor nu pot oferi o descriere completă a comportării substanțelor macromoleculare la contactul cu suportul poros. Cu scopul de a oferi o prezentare sistematică, am clasificat teoriile privitoare la CGP, încercînd prin aceasta să familiarizăm cititorul cu principalele probleme care se cer elucidate atunci cînd caracterizăm o substanță cu ajutorul acestei metode.

**Teoria excluderii** [88]—[90]. Interpretarea procesului se bazează pe presupunerea că pătrunderea macromoleculelor în edificiul gelului este posibilă numai dacă mărimea lor nu depășește diametrul porilor. Calculul admite pentru pori o formă conică și independența comportării solvitului de conturul cavităților sau de asperitățile din interiorul rețelei. Pătrunderea și mobilitatea macromoleculei în materialul poros sînt determinate de diametrul $A$ și adîncimea $H$ ale conului. Dacă o particulă de solvit cu raza $R$ se află în cavitatea conică, ea poate parcurge spațiul $h$ din adîncimea totală $H$ și se va putea mișca liber numai în volumul $v$ definit de egalitatea

$$v = \frac{h\pi}{12}(A - 2R)^2. \tag{4.1}$$

Volumul total cuprins în porii gelului este dat de relația

$$V = \frac{H\pi}{12} A^2. \tag{4.2}$$

În funcție de mărime și de formă, particulele solvitului se vor distribui între volumul $v$ al lichidului aflat în porii gelului și cel care umple

spațiul interstițial dintre granule. *Cele două lichide, din gel și din afara lui, reprezintă două faze distincte.* Considerînd volumul total $V$, reprezentat de porii gelului, este evident că numai fracțiunea $v$ va fi accesibilă unei macromolecule a cărei configurație în soluție are diametrul $A$. Dezvoltînd raționamentul pentru cele două faze, rezultă că repartiția particulelor de solvit va fi caracterizată de un coeficient de distribuție $K_d$ dat de relația

$$K_d = k\frac{v}{V} = k\frac{h}{H}\left(\frac{A-2R}{A}\right)^2. \tag{4.3}$$

Din această relație reiese că pentru un solvit complet exclus din gel $K_d = 0$, iar cînd acesta se repartizează egal între cele două faze $K_d = 1$.

Deoarece

$$\frac{h}{H} = \frac{A-2R}{A}, \tag{4.4}$$

urmează că

$$K_d = k\left(1-\frac{2R}{A}\right)^3, \tag{4.5}$$

în care $k$ este un coeficient de proporționalitate. Între mărimea $A^3$ și volumul de solvent reținut în porii gelului $S_r$ s-a stabilit relația

$$A^3 \sim S_r - \alpha, \tag{4.6}$$

în care $\alpha$ este un termen de corecție introdus pentru a se ține seama de volumul din interiorul rețelei ocupat de solventul reținut ireversibil.

Considerînd polimerii flexibili, raza de girație $R$ este proporțională cu $M^{1/2}$. Bazați pe aceasta și aplicînd relațiile (4.3) și (4.6), obținem

$$K_d = k\left[1-k_1\frac{M^{1/2}}{(S_r-\alpha)^{1/3}}\right]^3 \tag{4.7}$$

în care $k$ și $k_1$ sînt coeficienți de proporționalitate.

Parametrii $A$, $H$ și $h$ folosiți în raționamentele de mai sus au caracter fictiv, deoarece nu se pot determina experimental.

Coeficientul de repartiție $K_d$ se deduce însă din valorile volumului de eluție a substanțelor cu greutate moleculară cunoscută. În funcție de permeabilitatea gelului, speciile moleculare mici pătrund mai adînc în interiorul edificiului rețelei, dirijarea lor spre zonele mai profunde ale porilor depinzînd de greutatea și de forma moleculei. Calitatea de sită moleculară a gelului se manifestă în special în porțiunile marginale ale granulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Judecat în întregul său, procesul care are loc la trecerea probei prin coloană poate fi caracterizat ca o dializă multiplă. Inițial, gelul delimitează din totalitatea componenților amestecului studiat două categorii: prima, compusă din speciile moleculare foarte mari, care nu pot pătrunde în gel și care vor exista continuu în volumul interstițial, eluîndu-se după scurgerea din coloană a volumului de lichid $V_0$; în acest caz, $K_d = 0$. A doua categorie cuprinde speciile moleculare care pot pătrunde în rețea, unde, în funcție de posibilitățile lor de migrare, se distribuie în interiorul porilor conform mărimii lor moleculare. Aceste specii se vor elua în ordinea descrescătoare a greutății moleculare, volumul de eluție devenind o mărime caracteristică. În acest caz, valoarea lui $K_d$ se situează în domeniul cuprins între 0,1 și 1.

Această comportare este generală pentru toate substanțele dacă neglijăm procesele de adsorbție care pot avea loc între gel și solvit. În consecință, determinat de mărimea și de forma moleculei, pentru fiecare sistem specie moleculară—gel—solvent volumul de eluție este o mărime caracteristică fiecărui component al amestecului; între coeficientul $K_d$ și volumul de eluție s-a stabilit următoarea relație:

$$V_e = V_0 + K_0 V_i, \tag{4.8}$$

în care $V_i$ este volumul de solvent cuprins în porii gelului și este dat de relația

$$V_i = aS_r, \tag{4.9}$$

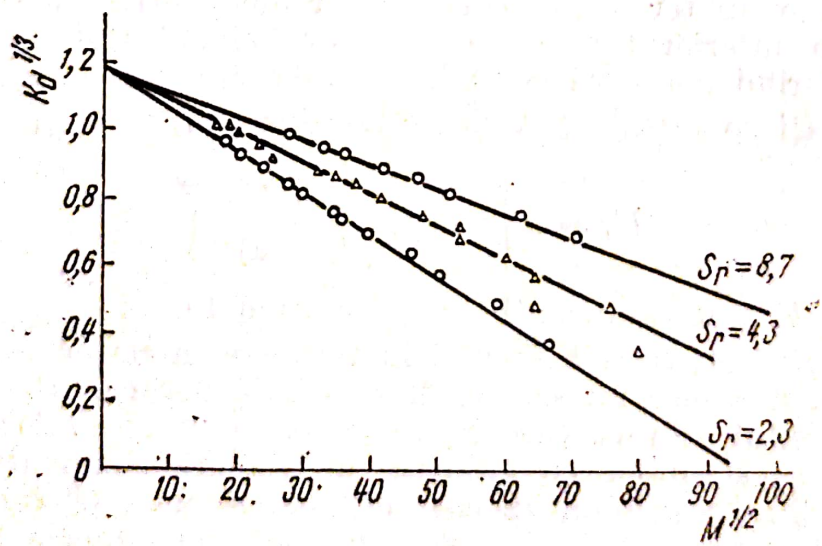



Fig. 4.1. — Reprezentarea relației între $K_d^{1/3}$ și $M^{1/3}$ conform ecuației (4.7). Dreptele corespund valorilor $k = 1,64$, $k_1 = 0,012$ și $\alpha = 0,80$. Punctele reprezintă datele experimentale determinate de Granath și Flodin [91].

unde $a$ reprezintă cantitatea de gel uscat. Combinînd ecuațiile (4.7)—(4.9), obținem

$$\Delta V = V_e - V_0 = kaS_r\left[1 - k_1\frac{M^{1/3}}{(S_r - \alpha)^{1/3}}\right]^3. \qquad (4.10)$$

Reprezentînd $M^{1/3}$ față de $K_d^{1/3}$, se obțin drepte a căror pantă depinde de valoarea lui $S_r$ (fig. 4.1). Ele se intersectează în același punct de pe ordonată. Din valoarea pantei și intersecția dreptei cu ordonata se pot determina coeficienții $k$, $k_1$ și $\alpha$.

Relațiile (4.7) și (4.10) servesc la determinarea valorilor lui $S_r$ pentru diferite domenii ale greutății moleculare.

Procesele de adsorbție care pot avea loc între solvit și gel afectează separarea; prezența acestora este dovedită de studiile comparative efectuate pe geluri cu grade de reticulare diferite. Apariția unor abateri de la relațiile (4.7) și (4.10) este cauzată de prezența fenomenelor de adsorbție sau de forma asimetrică a configurației macromoleculei în soluție.

**Teoria difuziei împiedicate** [92] — [96]. Bazați pe unele constatări experimentale oferite de aplicarea CGP în chimia biologică, autorii acestei teorii presupun că modificarea coeficientului de difuzie a componenților solvitului datorită prezenței rețelei tridimensionale este cauza procesului de separare. Drept urmare se va obține o fracționare după greutatea moleculară atîta timp cît la o diferență a coeficientului de difuzie a speciilor va corespunde o deosebire echivalentă a greutății moleculare.

Referindu-se la gelurile de agar-agar, autorii teoriei [96] stabilesc ecuația

$$C = \frac{k}{d}, \qquad (4.11)$$

în care $C$ este concentrația de agar-agar a gelului capabilă să excludă o particulă de solvit cu diametrul $d$, iar $k$ o constantă.

Caracterul empiric al relației (4.11) a fost înlăturat datorită folosirii legilor lui Fick la calcularea volumului de eluție [94]. Considerînd rezultatul integralei în condiții-limită a primei legi a lui Fick

$$\frac{DA}{l} = \frac{V_i V_0}{t(V_i + V_0)} \ln \frac{(C_i - C_0)_f}{(C_i - C_0)_i}, \qquad (4.12)$$

autorii citați aplică această ecuație la filtrarea prin membrane a produselor biologice macromoleculare. În relația (4.12), simbolurile folosite au următoarele sensuri: $l$ lungimea porilor membranei, $A$ suprafața totală a secțiunilor transversale ale porilor membranei, $V_i$ și $V_0$ vo-

lumul lichidului din interiorul și, respectiv, din afara gelului, $C_i$ și $C_0$ concentrațiile solvitului în lichidul din interiorul și respectiv, din afara gelului, iar $D$ coeficientul de difuzie.

Aplicarea relației (4.11) a condus la următoarele constatări:

— condițiile stării staționare se realizează imediat după începerea experimentului;

— transportul prin gel al solviților este determinat de procesul de difuzie.

Migrarea particulelor de solvit în interiorul gelului este afectată de forța frictională care apare datorită existenței rețelei tridimensionale. Acest lucru a fost sesizat de Renkin [97], care stabilește ecuația

$$\frac{A_r}{A_0} = \left(1 - \frac{a}{r}\right)^2 \left[1 - 2{,}104\left(\frac{a}{r}\right) + 2{,}09\left(\frac{a}{r}\right)^3 - 0{,}95\left(\frac{a}{r}\right)^5\right], \quad (4.13)$$

în care $a$ reprezintă raza particulei, $r$ raza porilor, $A_r$ suprafața aparentă a porilor în care poate avea loc difuzia, iar $A_0$ aria efectivă a porilor membranei.

Aplicînd relația (4.12) și introducînd valoarea $D = D_0$ (coeficientul de difuzie liberă a speciilor moleculare considerate), obținem

$$A_r = -\frac{lV_iV_0}{D_0 t(V_i + V_0)} \ln \frac{(C_i - C_0)_f}{(C_i - C_0)_i}. \quad (4.14)$$

Dacă $A_r = A_0$, atunci $D_r$ coeficientul de difuzie împiedicată se va obține din relația

$$D_r = -\frac{lV_iV_0}{A_0 t(V_i + V_0)} \ln \frac{(C_i - C_0)_f}{(C_i - C_0)_i}. \quad (4.15)$$

Din relațiile (4.14) și (4.15) urmează

$$\frac{A_r}{A_0} = \frac{D_r}{D_0} \quad (4.16)$$

și, în consecință,

$$\frac{D_r}{D} = \left(1 - \frac{a^2}{r}\right)^2 \left[1 - 2{,}104\left(\frac{a}{r}\right) + 2{,}09\left(\frac{a}{r}\right)^3 - 0{,}95\left(\frac{a}{r}\right)^5\right]. \quad (4.17)$$

Interpretarea CGP ca o consecință a difuziei împiedicate este simplistă și nu corespunde realității. Teoria nu poate explica efectele variației parametrilor de lucru asupra rezultatelor experimentale.

**Teoria lui Laurent și Killander** [98]. Independența volumului de eluție față de viteza de curgere prin coloană arată că factorul determi-

Scanned with OKEN Scanner

nant în comportarea substanțelor în timpul analizei cu geluri permeabile este spațiul accesibil din porii gelului, și nu scăderea vitezei de difuzie.

După introducerea suportului în coloană se formează un sistem constituit din două faze: rețeaua tridimensională a materialului poros cu volumul $V_x$ și lichidul cu volumul $V_0$ (denumit și volum gol, spațiu interstițial etc.). Din rețeaua tridimensională face parte și solventul aflat în porii gelului. În interiorul materialului poros, curgerea lichidului este practic inexistentă.

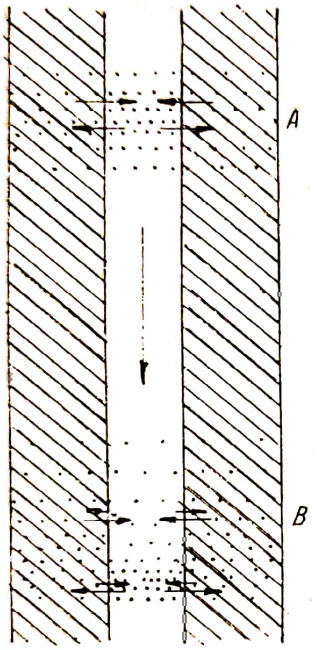



Fig. 4.2. — Diagrama mecanismului de separare. Prin difuzie (săgeți orizontale) solvitul se distribuie între faza lichidă și volumul accesibil din faza gel. Lichidul (săgeata verticală) transportă fracțiunea de solvit (suprafața haşurată) aflată în orice moment în exteriorul particulei de gel. Frecvența mai redusă a solvitului în faza gel indică că numai o parte din această fază este accesibilă pentru macromolecule.
*A* — Cazul ideal în care se stabilește echilibrul de difuzie între gel și lichid; *B* — cazul real în care zona solvitului în faza lichidă migrează înaintea celei din faza gel [98].

Considerînd cazul ideal, după introducerea în sistem, orice substanță se repartizează între cele două faze stabilindu-se instantaneu starea de echilibru (fig. 4.2 *A*). Pentru moleculele solvitului, este accesibilă o fracțiune din volumul porilor dată de produsul $V_x K_{av.}$. Repartiția solvitului între cele două faze este caracterizată de coeficientul $K_{av.}$, care, în cazul excluderii complete, are valoarea $K_{av.} = 0$. În această situație, eliminarea polimerului din coloană va avea loc după curgerea unui volum de lichid egal cu $V_0$ (volumul spațiului gol). Transportul general al solvitului va fi reprezentat de produsul între viteza de curgere și concentrația polimerului din faza lichidă. În cazul ideal, al stabilirii instantanee a echilibrului, fracțiunea de solvit transportată spre baza coloanei este dată de raportul $\dfrac{V_0}{V_0 + K_{av.} V_x}$. Volumul de eluție al speciilor care pătrund în gel va fi de $(V_0 + K_{av.} V_x)/V_0$ ori mai mare decît cel corespunzător lanțurilor complet excluse. Drept urmare, putem scrie următoarea relație:

$$V_e = V_0 + K_{av.} V_x. \qquad (4.18)$$

Introducînd $V_t = V_0 + V_x$, obținem

$$K_{av.} = \frac{V_e - V_0}{V_x} = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0}. \tag{4.19}$$

Preocupîndu-se de studiul suspensiilor fibroase, Ogston [99] calculează volumul oferit de structura reticulată pentru o particulă sferică cu raza $r$ aflată în fază lichidă. O dată cu pătrunderea acesteia în gel, distanța minimă la care se va putea situa centrul particulei față de fibrele rețelei va fi egală cu $r$. Deoarece poziția particulei este întîmplătoare, fracțiunea accesibilă din volumul total al porilor rețelei este egală cu probabilitatea $P$ ca $D$ să fie mai mare decît $r$. După calcule, rezultă

$$P_{D>r} = \int \frac{dP}{dD}\, dD = \exp - \left(2\pi\nu L r^2 + \frac{4\pi}{3}\nu r^3\right), \tag{4.20}$$

în care

$$\frac{dP}{dD} = (4\pi\nu LD + 4\pi\nu D^2) \exp - \left(2\pi\nu LD^2 + \frac{4\pi}{3}\nu D^3\right),$$

$\nu$ reprezintă numărul mediu de baghete/cm$^3$, $2L$ lungimea baghetelor iar $D$ distanța tangențială dintre baghete și originea aleasă arbitrar pentru sistemul de coordonate.

În explicarea simbolurilor am folosit termenul de baghetă, deoarece întreg raționamentul se referă la suspensii fibroase în care s-a presupus structura rigidă a fiecărei fibre.

Laurent și Killander [98] verifică experimental modelul propus și constată o concordanță satisfăcătoare între datele teoretice și cele determinate.

Comparînd cei doi coeficienți de distribuție $K_d$ și $K_{av.}$, Altgelt și Moore [100] stabilesc relația

$$K_{av.} = K_d \frac{V_t}{V_t + V_{GM}}, \tag{4.21}$$

unde $V_{GM}$ este volumul ocupat de rețeaua gelului.

Cantitativ gradul de împiedicare a difuziei și influența lui asupra procesului de separare nu sînt determinate, constituind o problemă ce trebuie clarificată. Calitativ (fig. 4.2 *B*), procesul poate fi apreciat, fapt ce permite interpretarea aproximativă a datelor experimentale.

Introducerea probei în coloană delimitează o zonă în care fiecare specie există cu o frecvență determinată de funcția de distribuție a greutății moleculare. De-a lungul coloanei, zonele corespunzătoare fiecărei specii încep să se separe și în condiții experimentale adecvate se obțin curbe de eluție gaussiene individualizate. Teoria procesului de

Scanned with OKEN Scanner

separare prevede în cazul ideal stabilirea instantanee, prin difuzie, a echilibrului în partea frontală a zonei de existență a solvitului. În realitate, acest echilibru se realizează în timp și, ca urmare, totdeauna în faza lichidă concentrația solvitului va fi în exces. În zonele următoare ale domeniului de existență a probei se constată un deficit de concentrație în faza lichidă și un exces în gel. Practic, în cursul transportului selectiv al probei spre baza coloanei apare un efect de întîrziere care se accentuează proporțional cu mărirea vitezei de curgere a eluantului. Această comportare produce atît aspectul gaussian al curbei de eluție, cît și „întrepătrunderea" fracțiunilor obținute.

**Analogia electrică a lui Laurent și Laurent** [101]. Neajunsurile teoriilor asupra CGP au determinat continuarea încercărilor de a stabili mecanismul care stă la baza principiului de separare. Părerile privitoare la cauzele care generează neconcordanțele dintre experiment și datele calculate sînt împărțite, însă de cele mai multe ori este unanim recunoscut că însuși punctul de vedere din care se privește această problemă este greșit. În acest sens s-a încercat stabilirea unei analogii între CGP și fenomene mai bine cunoscute cu scopul de a lămuri cauzele care determină separarea speciilor atunci cînd un amestec molecular este trecut printr-o coloană umplută cu gel permeabil.

Compararea circuitului electric cu CGP urmărește construirea unui calculator analogic, care să permită aprecierea efectului volumului accesibil, a timpului necesar pentru stabilirea echilibrului și a vitezei de curgere asupra comportării substanțelor în timpul eluției.

Principial, calculatorul se bazează pe presupunerea posibilității de a împărți coloana cromatografică într-un număr finit de compartimente ipotetice, orizontale. Solvitul migrează spre baza instalației prin intermediul fazei lichide, trecînd succesiv prin fiecare compartiment care este echivalent cu un „platan teoretic" (PT). La nivelul fiecărui platan între gel și lichid se stabilește un echilibru care poate fi parțial sau complet.

Calculatorul analogic reproduce fiecare PT printr-un circuit electric, în care sînt introduse două condensatoare și un reostat.

Asupra noțiunii de PT vom reveni în paragraful următor. Deocamdată amintim că echivalența dintre fiecare compartiment al coloanei și PT poate fi reprodusă de calculatorul analogic numai dacă rezistența circuitului electric este nulă; dacă rezistența are valoare finită, analogia va oferi descrierea cinetică a procesului [102] — [104].

Umplutura coloanei este reprezentată prin 96 (sau $n$. 96) de platane cu înălțimea egală. Mișcarea coloanei de lichid de sus în jos este reprezentată schematic, presupunîndu-se că lichidul coboară treptat, fiecare treaptă de coborîre corespunzînd cu un platan. Intervalul de timp cuprins între intrarea și ieșirea fazei lichide dintr-un PT este egală cu $t$ secunde, timp necesar solvitului să se distribuie între cele două faze. Sarcina condensatorilor încărcați reprezintă cantitatea de solvit conținută în fiecare

fază, iar tensiunile lor $U_G$ și $U_L$ corespund concentrațiilor. La închiderea circuitului, condensatorii se descarcă pe rezistența $R$, în timp ce $U_G$ și $U_L$ vor varia în intervalul de timp $t$, conform relației

$$U_L(\Delta t) - U_G(\Delta t) = U_L(0) - U_G(0)\, e^{-\frac{\Delta t}{T}} \tag{4.22}$$

în care $T$ este constanta de timp care se obține din egalitatea

$$T = R\frac{C_G C_L}{C_G + C_L}. \tag{4.23}$$

Deoarece încărcarea condensatorilor se păstrează, putem scrie

$$C_G U_G(0) + C_L U_L(0) = C_G U_G(\Delta t) + C_L U_L(\Delta t). \tag{4.24}$$

Din relațiile (4.21) — (4.24) se pot determina $U_G(\Delta t)$ și $U_L(\Delta t)$.

Gelul conținut de coloană este reprezentat prin 96 de condensatori egali $C'_G, C''_G$ ..., care se leagă succesiv printr-un contact mobil cu condensatorul $C_L$. Trecerea fluidului prin instalație este echivalentă cu stabilirea succesivă a legăturii dintre $C_L$ și cei 96 $C_G$. În timpul acestei operații, $C_L$ reține o tensiune proporțională cu concentrația solvitului din eluantul care părăsește coloana. Un voltmetru înregistrator înscrie variația continuă a tensiunii reținute de $C_L$.

Repartiția solvitului între gel și lichid este egală cu raportul $C_G/C_L$, a cărui valoare poate fi modificată prin alegerea condensatorului, ce reprezintă faza mobilă.

Stabilirea echilibrului la nivelul fiecărui platan este condiționată de viteza de difuzie a solvitului și de mărimea intervalului $\Delta t$. Timpul de contact scurt și migrarea înceată a speciilor moleculare îngreuiază stabilirea echilibrului. Aparatul oferă posibilitatea reproducerii fidele a condițiilor reale în care are loc experimentul. Alegerea unei valori mari pentru $R$ permite determinarea la nivelul fiecărui platan a distribuției solvitului între faze chiar dacă sistemul prezintă o abatere considerabilă de la starea de echilibru.

Aflarea curbei de eluție și a principalilor parametri experimentali care caracterizează procesul de separare ($V_0$, $V_t$ și $K_{av}$), reprezintă principalele performanțe ale acestui aparat. De asemenea este posibilă determinarea factorului de echilibru $\varepsilon$, care caracterizează starea reală a sistemului.

Fracțiunea $K_{av}$ din faza gel, accesibilă moleculelor de solvit, se determină conform relației

$$\frac{C_G}{C_L} = \frac{K_{av}\cdot V_x}{V_0} = \frac{K_{av}\cdot (V_t - V_0)}{V_0} \sim \frac{K_{av}\cdot 0{,}7 V_t}{0{,}3\, V_t} = 2{,}3\, K_{av}. \tag{4.25}$$

Factorul de echilibru $\varepsilon$ este reprezentat în calculator cu ajutorul rezistenței $R$ și se poate determina din relațiile (4.22) și (4.23).

$$\varepsilon = 1 - \frac{U_L(\Delta t) - U_G(\Delta t)}{U_L(0) - U_G(0)} = 1 - e^{-\frac{\Delta t}{T}} \qquad (4.26)$$

în care $t$ este durata legăturii dintre fiecare condensator $C_G$ și contactul mobil, iar $\varepsilon$ este factorul de echilibru caracteristic distribuției solvitului, egal cu raportul dintre variația diferenței concentrațiilor solvitului în cele două faze la nivelul fiecărui platan și valoarea acestei deosebiri în starea inițială.

Deoarece timpul de contact este constant și egal cu 1,4 milisecunde, ecuația (4.26) devine

$$\varepsilon = 1 - e^{-\frac{0{,}0014(C_G - C_L)}{RC_GC_L}}. \qquad (4.27)$$

În CGP, factorul $\varepsilon$ depinde de viteza de deplasare și difuzia solvitului, de forma, mărimea și efectul de filtrare a gelului.

Coexistența soluției polimere cu materialul poros determină apariția unor aspecte noi în hidrodinamica lanțului macromolecular. În aceste condiții, analogia dintre fenomenul electric și CGP a folosit două ipoteze principale :

— coloana cromatografică poate fi împărțită fictiv într-un număr de platane ipotetice,

— distribuția solvitului între cele două faze poate fi reprezentată printr-un transfer de încărcare arătat în circuitul din figura 4.3. Prima presupunere este frecvent utilizată în cromatografie și, în consecință, nu ne vom ocupa de justificarea ei. Cea de-a doua presupunere consideră că împiedicarea difuziei are loc numai la limita gel-lichid și că macromolecula, odată pătrunsă în materialul poros, migrează atît cît îi permite mărimea ei. Această presupunere pare posibilă, deoarece pînă în prezent datele experimentale nu conțin nici o indicație contrară.

Cu toată ingeniozitatea ideii și alegerea deosebit de îndrăzneață a analogiei, calculatorul folosește pentru interpretarea CGP un model prea simplificat, fapt cauzat de imposibilitatea de a reproduce prin schema electrică efectele difuziei longitudinale și ale curgerii turbulente. Aceste lipsuri nu sînt de primă importanță, pentru că primul efect poate fi neglijat iar al doilea este practic imposibil de determinat.

Pentru cazul în care $\varepsilon = 1$, adică pentru fiecare platan, distribuția solvitului între gel și lichid are loc în stare de echilibru, calculatorul analogic determină o curbă de eluție de formă gaussiană (fig. 4.4). Condiția impusă de valoarea $\varepsilon = 1$ corespunde stării ideale a sistemului. Valoarea și utilitatea acestui aparat constau în faptul că permite o analiză sistematică a efectului abaterii sistemului de la starea de echilibru asupra formei curbei de eluție (fig. 4.5). Datele experimentale atestă că lipsa stării

de echilibru este cauzată cu precădere de speciile moleculare mari (valori mici ale raportului $C_G/C_L$) și de viteze de eluție majorate. Ca apreciere generală, constatăm că interpretările teoretice ale CGP se bazează pe

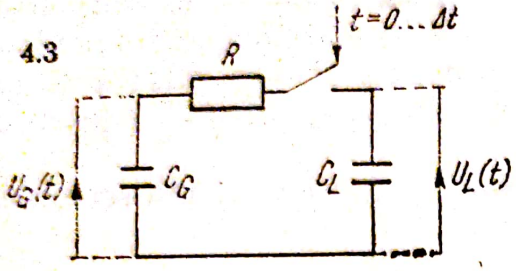



Fig. 4.3. — Analogul electric al procesului de distribuție a solvitului între faze la nivelul unui singur platan al coloanei cromatografice [101].

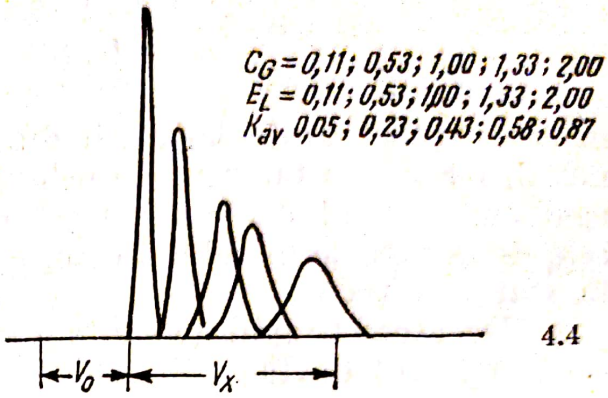



Fig. 4.4. — Diagrama de eluție a substanțelor caracterizate de valori diferite ale raportului $C_G/C_L$. Valoarea lui $K_{av.}$ s-a calculat pe baza următoarelor date ipotetice: $\varepsilon = 1$ și $V_0 = 0{,}3\ V_t$ [101].

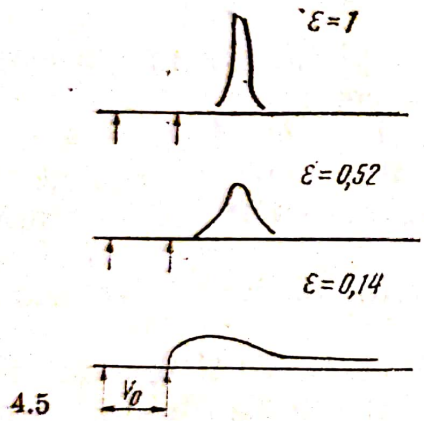



Fig. 4.5. — Diagrama de eluție a substanțelor caracterizate de valoarea raportului $C_G/C_L = 1$ și de mărimi diferite ale factorului ε [101].

noțiuni și concepte nespecifice, caracteristice tuturor metodelor cromatografice sau mai mult acelora de analiză și purificare pe coloană. Încercarea de a adapta coeficientul de partiție $K$ sau conceptul „platanului teoretic" contribuie mai mult la generalizarea și la posibilitatea de comparare a datelor obținute decît la elucidarea mecanismului separării.

Obținerea unui sistem neomogen în metodele de fracționare prin solubilitate sau existența fazei mobile și staționare în cromatografie delimitează precis atît fracțiunea care urmează să fie separată, cît și zona de existență a solvitului. Procesul de fracționare prin aceste metode presupune selectarea într-o fază a majorității moleculelor unei specii date și izolarea cît mai eficientă a acesteia.

Judecînd CGP din punctul de vedere al metodelor de fracționare pe coloană, constatăm că separarea în sine conține aceleași etape, adică depunerea polimerului și eluția. Particularitatea CGP constă în faptul că ambele trepte se realizează fără intervenția experimentatorului, prin înseși natura și proprietățile fiecărei specii moleculare. După introducerea probei în coloană, răspîndirea speciilor în rețeaua gelului este dirijată de mărimea și forma macromoleculelor în soluție. Acest proces ar putea

fi caracterizat ca o „autodepunere" selectivă. Pe de altă parte, eluția polimerului nu necesită „extracția" acestuia dintr-un film, ci este o simplă „spălare" a macromoleculelor, dispuse ordonat, în funcție de mărime în porii gelului. Această operație reprezintă etapa principală a fracționării și este influențată numai de factorii experimentali (viteza de curgere, dimensiunile coloanei etc.). Aceste caracteristici participă la majorarea eficienței CGP, deoarece toate etapele procesului de fracționare au loc în faza lichidă, unde manifestarea proprietăților individuale ale macromoleculelor sînt mai accentuate și totodată mai puțin influențate de existența celorlalte specii moleculare conținute de polimer.

Compararea metodelor cromatografice cu CGP necesită observații privitoare la aspectele noi dobîndite de procesul de separare. Teoriile expuse pînă acum conțin două concepte pe care le vom analiza mai jos.

*a) Coeficientul de partiție* $K_d$ [100]. În cromatografie, această noțiune se definește prin raportul concentrațiilor solvitului din faza staționară și din cea mobilă. Trecerea la CGP solicită transformarea fazei staționare în $V_i$ și a celei mobile în $V_0$. Exprimînd matematic putem scrie:

$$K = \frac{C\,(\text{staționară})}{C\,(\text{mobilă})} = K_d = \frac{C_{(inV_i)}}{C_{(inV_0)}} = \frac{C_i}{C_0} = \frac{m_i}{V_i}\,\frac{V_0}{m_0} \tag{4.28}$$

La echilibru vom avea:

$$\frac{m_i}{V_{i,acc.}} = C_v = \frac{m_0}{V_0}, \tag{4.29}$$

în care $V_{i,acc.}$ reprezintă fracțiunea din volumul porilor accesibilă moleculelor de solvit.

Introducînd (4.29) în (4.28), obținem:

$$K_d = \frac{V_{i,acc.}}{V_i}. \tag{4.30}$$

Domeniul de variație a valorilor coeficientului de distribuție este cuprins între 0 și 1. Adesea, în practica experimentală se întîlnesc cazuri în care volumul de eluție este mai mare decît $V_0 + V_i$, fapt ce dovedește că fenomene de altă natură influențează comportarea solvitului. Abaterile cauzate de procesele de adsorbție solvit-gel, la început considerate fără importanță, au devenit, datorită unor lucrări mai recente [105] — [109], o problemă importantă prin influența exercitată asupra rezultatelor obținute.

Tendința gelului de a reține ireversibil faza lichidă face ca procesul de separare să nu poată fi descris cu ajutorul coeficientului de par-

Scanned with OKEN Scanner

tiție $K$. Această tendință diferă de la un sistem la altul și este posibilă modificarea ei chiar și față de diferitele specii moleculare conținute în polimerul cercetat.

Heitz [110] stabilește o relație, cu scopul de a generaliza ponderea fenomenelor de adsorbție manifestate de gel și definește numărul de partiție G, pentru a concretiza influența adsorbției ireversibile asupra valorii coeficientului de partiție. Astfel $G$ este dat de relația

$$G = \frac{KV_0}{\alpha V_i}, \tag{4.31}$$

în care $K$ este coeficientul de partiție. Factorul $\alpha$ definește influența naturii gelului asupra eficienței separării. Prin aceasta dependența volumului de eluție față de greutatea moleculară este alterată și face imposibilă stabilirea unei relații cu caracter general între $V_e$ și unul din parametrii caracteristici configurației macromoleculei în soluție.

Dovada certă a influenței naturii gelului [111] asupra procesului de separare a fost obținută prin fracționarea unor oligomeri cu diferite compoziții chimice (tabela 2). În acest scop s-au sintetizat oligofenilene diololigouretane și oligouretane, ultimele avînd grupările finale OH reacționate cu fenilizocianat. Pentru fracționare au fost folosite geluri de polistiren, polimetilmetacrilat, poliacetat de vinil și sephadex modificat. Ca eluant în toate cazurile a fost folosit tetrahidrofuranul (THF). Temperatura de eluție a fost de 25°C. Comparînd substanțele cu aceeași greutate moleculară, însă deosebite prin compoziția chimică, se observă că succesiunea lor în cursul eluției diferă în funcție de natura gelului. Astfel, utilizînd polistirenul reticulat cu divinilbenzen, ordinea de separare a fost: oligouretane, oligouretane cu grupe finale modificate și oligofenilene. În cazul sephadexului modificat se eluează întîi oligofenilenele urmate simultan de cele două categorii de oligouretane. Pe gelurile de polimetilmetacrilat și poliacetat de vinil separarea celor trei categorii se face în ordine inversă față de cea constatată la polistirenul reticulat.

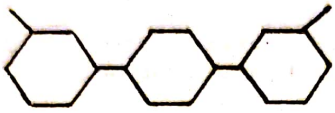
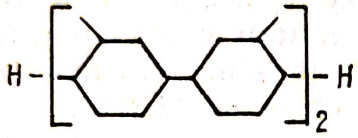
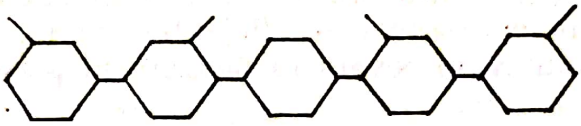
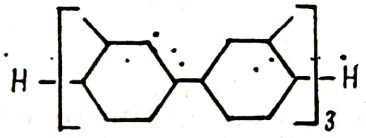
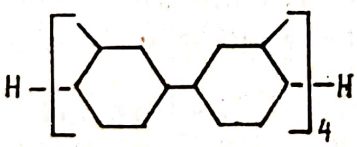
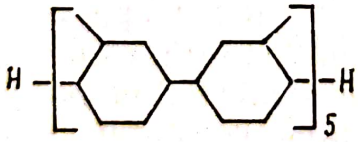
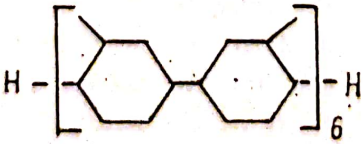
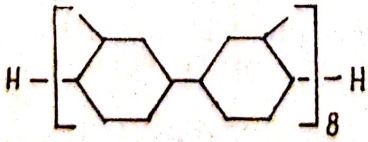
Condițiile de eluție fiind identice, reiese că natura gelului influențează comportarea substanțelor în coloană. Deosebirile de permeabilitate între geluri ar putea cauza cel mult o deplasare a curbelor de eluție, păstrîndu-se însă ordinea și poziția lor reciprocă pentru toate suporturile folosite. Modificarea ordinii separării o dată cu schimbarea suportului este cauzată numai de diferența în natura și intensitatea interacțiunilor între substanțele solvite și materialul poros.

Coeficientul de partiție $K_d$ este o mărime caracteristică fiecărui sistem gel—solvit—solvent și este independent de dimensiunile coloanei.

b) *Platanul teoretic* (PT). Conceptul de PT a servit la interpretarea cromatografiei în termeni proprii procesului clasic de distilare fracționată [104]. Obținerea cromatogramei depinde de o succesiune de separări ce

*Tabela 2* [111]

**Oligomerii folosiți pentru testarea eficienței CGF**
**A. OLIGOFENILENE (/ = METIL)**

| | Formulă | *M** |
|---|---|---|
| I | | 182 |
| II |  | 258 |
| III |  | 362 |
| IV |  | 438 |
| V |  | 542 |
| VI |  | 723 |
| VII |  | 903 |
| VIII |  | 1082 |
| IX |  | 1444 |

M* — greutate moleculară



Scanned with OKEN Scanner

B. OLIGOURETANE

*Tabela 2 (continuare)*

| Simbol | *M* | Simbol | *M* |
|---|---|---|---|
| $5_0$ | 106 | d $5_0$ d | 344 |
| $5_0$ h $5_0$ | 380 | d $5_0$ h $5_0$ d | 619 |
| $(5_0\ h)_2 5_0$ | 655 | d$(5_0\ h)_2$ $5_0$ d | 893 |
| $(5_0\ h)_3\ 5_0$ | 929 | d$(5_0\ h)_3$ $5_0$ d | 1167 |
| $(5_0\ h)_4\ 5_0$ | 1203 | d$(5_0\ h)_4$ $5_0$ d | 1442 |
| $(5_0\ h)_5\ 5_0$ | 1478 | d$(5_0\ h)_5$ $5_0$ d | 1716 |
| | | d$(5_0\ h)_6$ $5_0$ d | 1990 |

d – fenilizocianat, $5_0$ – dietilenglicol, *h* – hexametilendiizocianat [112], $(5_0\ h)n\ 5_0$ = H –[– $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCONH(CH_2)_6NHCO$ –]–$n$O $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$.

au loc în zone orizontale ipotetice (platane). Fiecare interval este caracterizat de înălțimea echivalentă a unui platan teoretic (IEPT). Considerînd o coloană cromatografică cu lungimea *L*, numărul de platane teoretice conținut *N* va fi dat de raportul *L*/(IEPT).

Pentru fracționarea substanțelor macromoleculare *N* și IEPT constituie un mijloc de comparare a eficienței diferitelor coloane folosite. Asupra acestei noțiuni vom reveni în paragraful privitor la eficiența metodei.

## 4.2. GELURILE

Diferențierea speciilor moleculare, conținute de polimeri, prin migrarea lor în interiorul gelului constituie un mijloc științific de fracționare numai dacă rețeaua tridimensională formează pori cu dimensiuni aproximativ constante.

Amidonul [71], [89], cleiul [1], zeoliții, gelatina [48], permutiții [113], [114], agar-agarul [92], [93], [115] și întreaga gamă de produse naturale folosite ca suport în CGP nu îndeplinesc această cerință și, în consecință, nu reprezintă un mijloc științific de realizare experimentală a acestei metode. Neuniformitatea structurii materialului poros generează caracterul empiric și neconcordanțele constatate frecvent în lucrările de început din domeniul fracționării prin această metodă. Studiul sistematic al CGP este condiționat de obținerea unor materiale poroase uniforme, lucru realizabil numai prin sinteza lor în laborator. Primul pas în această direcție a fost făcut în laboratoarele „Pharmacia" (Universitatea Uppsala, Suedia), unde s-a obținut „Sephadex"-ul, primul gel permeabil sintetic. Acesta a permis cercetarea cu adevărat științifică a comportării substanțelor macromoleculare naturale și sintetice în timpul separării prin această metodă.

Substanțele folosite ca suport în CGP se împart în două categorii: geluri pentru mediu apos și geluri pentru mediu de solvenți organici.

Scanned with OKEN Scanner

### 4.2.1. GELURI PENTRU MEDIU APOS

Sephadex-ul s-a impus ca material poros cu deosebite calități de separare a produselor macromoleculare, în urma unei serii de cercetări inițiate de Flodin [117]. Produs pe scară industrială, gelul Sephadex se prezintă în forme diverse cu caracteristici variate, prezentate sistematic în tabela 3.

*Tabela 3* [116]

| Tipul | Domeniul optim de greutăți moleculare | Limita de excludere | Apa reținută (g/g de gel uscat) | Volumul gelului hidratat | Densitate după umectare | Mărimea particulei (μ) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| G-10 | pînă la 700 | 700 | 1,0±0,1 | 2—3 | — | 40—120 |
| G-15 | pînă la 1 500 | 1 500 | 1,5±0,1 | 2,5—3,5 | — | 40—120 |
| G-25 | 160—5 000 | 5 000 | 2,5±0,2 | 5 | 1,11 | |
| fin | | | | | | 20—80 |
| grosier | | | | | | 100—300 |
| G-50 | 1 000—7 000 | 10 000 | 5,0±0,3 | 10 | 1,06 | |
| fin | | | | | | 20—80 |
| grosier | | | | | | 100—300 |
| G-75 | 1 000—13 000 | 50 000 | 7,5±0,5 | 12—15 | 1,03 | 40—120 |
| G-100 | — | 100 000 | 10,0±1,0 | 15—20 | — | 40—120 |
| G-150 | — | 150 000 | 15,0±1,5 | 20—30 | — | 40—120 |
| G-200 | — | 200 000 | 20,0±2,0 | 30—40 | — | 40—120 |

Obținerea lui [118] se bazează pe biosinteza dextrinei ($M = 10—30.10^6$), care apoi este parțial hidrolizată la un produs cu $M = 40\,000$. După fracționare sînt selectate anumite porțiuni ($M_w/M_n = 2—3$), care ulterior se reticulează cu epiclorhidrină în prezența NaOH (fig. 4.6). Produsul granulat sau în masă are caracter neionic, este insolubil și prezintă capacitate mare de umflare.

Afinitatea pentru apă a acestui produs [105] este determinată de structura lui, gradul de umflare exprimîndu-se în g substanță reținută/g gel uscat. Sephadexul este stabil în soluții de săruri și în mediile alcaline sau slab acide.

Flodin [118] a lărgit gama de agenți de reticulare, utilizînd α, β-diepoxizi, însă produsele obținute nu prezintă proprietăți îmbunătățite.

Mărirea capacității de umflare s-a realizat prin sinteza gelurilor pe bază de amidon, celuloză [119], eteri hidroxietil și alchilhidroxietil ai dextranului sau ai altor polizaharide. Materialele poroase astfel obținute sînt însă sensibile la oxidanți și posedă proprietăți adsorbante accentuate. În același scop s-a încercat prepararea gelurilor pe bază de sucroză și sorbitol reticulate cu epiclorhidrină.

Lea și Seahon [120] lărgesc posibilitățile de sinteză a gelurilor din această categorie prin polimerizarea a trei monomeri (acrilamida [121],

viniletilcarbitolul și vinilpirolidona), folosind ca agent reticulant N,N′—metilenbisacrilamida.

Verificarea calităților de separare a gelurilor obținute s-a făcut prin fracționarea proteinelor provenite din ser uman, lizozim și lipide.

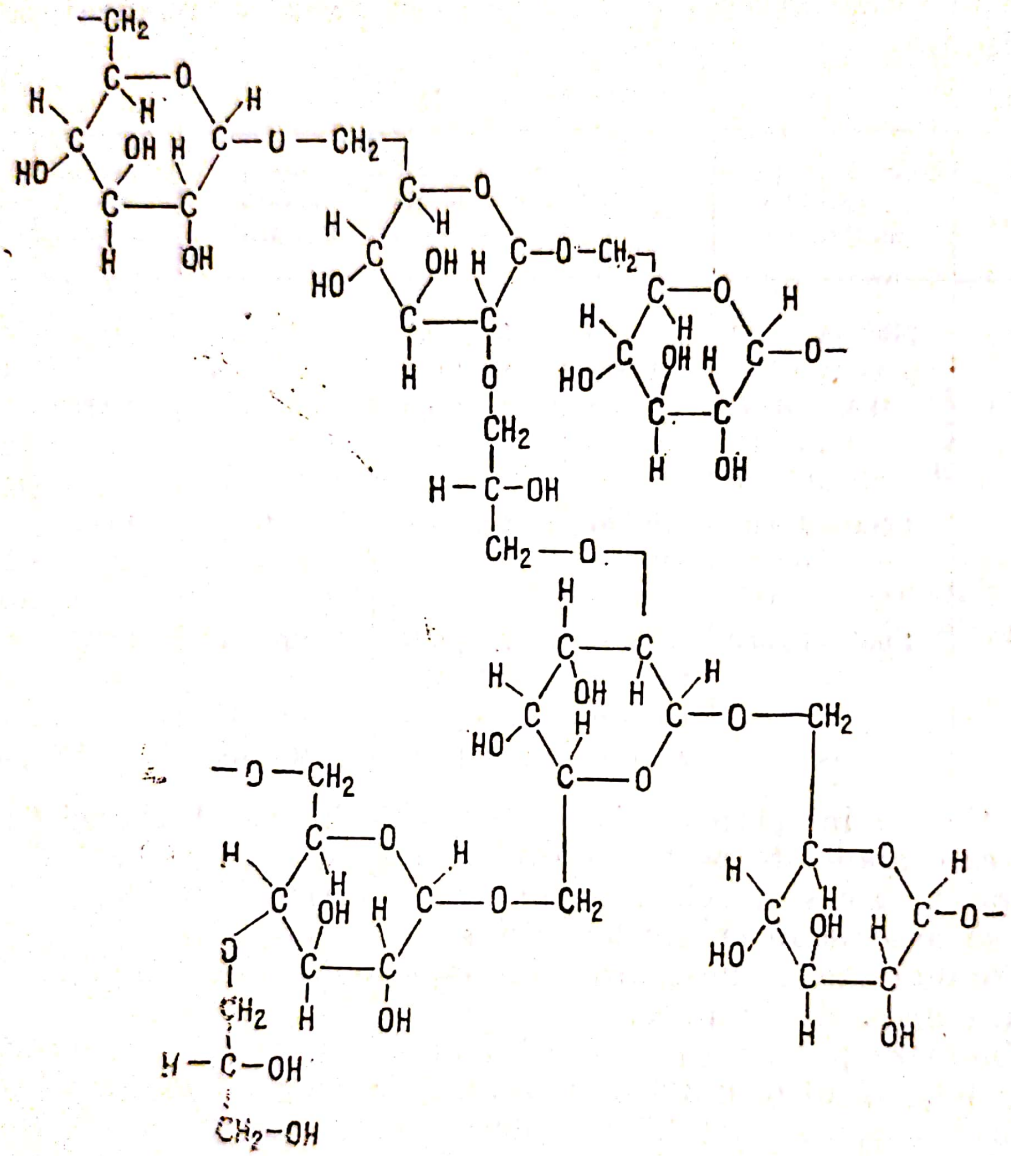


Fig. 4.6. — Structura Sephadexului.

Utilizarea gelurilor de poliacrilamidă este recomandabilă, deoarece ele pot acoperi un domeniu larg de porozitate. Această caracteristică este determinată de concentrația $c$ a acrilamidei în amestecul de polimerizare, conform relației

$$P = \frac{C}{c^{1/2}}, \tag{4.32}$$

în care $P$ reprezintă permeabilitatea, iar $c$ o constantă.

Detalii privitoare la procedeul de polimerizare se găsesc în lucrările lui Hjerten și colab. [122], [123]. Datorită caracteristicilor pe care le prezintă, aceste geluri (denumite Bio-Gel P) au fost produse pe scară industrială de către laboratoarele Bio-Rad, California, S.U.A. [124]. În tabela 4 sînt date principalele caracteristici ale acestor produse.

*Tabela 4* [*124*]

**Tipurile și caracteristicile Bio-Gel P**

| Tip | Limita de excludere | Volumul gelului hidratat (ml/g gel uscat) | Mărimea particulei |
|---|---|---|---|
| Gel P- 10 | 10 000 | 11 | 50—150 |
| Gel P- 20 | 20 000 | 11 | 50—150 |
| Gel P- 30 | 30 000 | 12 | 50—150 |
| Gel P- 60 | 60 000 | 16 | 50—150 |
| Gel P-100 | 100 000 | 25 | 50—150 |
| Gel P-150 | 150 000 | 34 | 50—150 |
| Gel P-200 | 200 000 | 45 | 50—150 |
| Gel P-300 | 300 000 | 68 | 50—150 |

Din păcate, literatura de specialitate prezintă puține date privitoare la studiul comparativ asupra eficienței în fracționare a principalelor geluri și în special a Sephadexului și Bio-Gel P. Drept urmare, orice preferință referitoare la folosirea unuia din cele două produse este subiectivă și lipsită de sprijin experimental.

### 4.2.2. GELURI PENTRU MEDIU DE SOLVENȚI ORGANICI

Vaughan [125], [126] a încercat să fracționeze polistirenul folosind o coloană umplută cu diferite materiale gonflabile în mediu neapos. Din tabela 5, unde sînt prezentate valorile maxime și minime ale raportului $\eta_{sp}/c$ corespunzătoare fracțiunilor obținute, se remarcă superioritatea proprietăților de separare ale silicagelului față de metoda de fracționare prin precipitare. Concomitent, Cortis-Jones [127], folosind ca gel filtrant cationitul Dowex 50, separă dintr-un amestec mono-, bi- și trizaharidele.

Utilizarea copolimerului stiren-divinilbenzen în CGP stabilește începutul unei etape importante pentru transformarea acestei metode într-un mijloc general de fracționare a polimerilor sintetici. Gelul stiren-divinilbenzenic (S + DVB) se obține prin polimerizarea în suspensie a celor doi comonomeri [128]. Picăturile fazei uleioase, formate din stiren, divinilbenzen și catalizator, sînt menținute în emulsie prin agitarea și încălzirea fazei apoase, care conține un coloid de protecție. Valoarea raportului fază apoasă/fază uleioasă este cuprinsă între 4/1 și 1/1. După aproximav 20

*Tabela 6* [126]

| Material folosit la umplerea coloanei | $\eta_{sp}/c$ valoare maximă | $\eta_{sp}/c$ valoare minimă |
|---|---|---|
| Polimer inițial | 1,08 | 1,08 |
| Metoda precipitării prin evaporarea solventului | 3,13 | 0,17 |
| Geluri | | |
| Polialcool vinilic | 1,25 | 0,72 |
| Acetat de celuloză | 1,65 | 0,69 |
| Polietilenă (cu densitate mare) | 1,28 | 0,85 |
| Polietilenă (cu densitate mică) | 1,88 | 0,53 |
| Celuloză | 2,35 | 0,55 |
| Bile de polistiren reticulat | 2,53 | 0,24 |
| Silicagel „Santocel A" | 3,78 | 0,13 |
| Alte materiale | | |
| Sticlă poroasă | 1,02 | 1,05 |
| Sticlă obișnuită | 0,99 | 1,08 |
| Ceramică poroasă | 1,21 | 1,92 |
| Sită moleculară | 1,59 | 0,90 |
| Ciment poros | 1,63 | 0,84 |
| Cărbune activ | 1,33 | 0,99 |

de ore, procesul de polimerizare este terminat. Mărimea și uniformitatea granulelor obținute sînt determinate de agitare și de agentul coloidal (poliacrilatul de sodiu, alcoolul polivinilic, metilceluloză, amidon solubil, gelatină, silicați și carbonați).

O dată cu apariția lucrărilor lui Alfrey și colab. [129], [130], problema sintezei gelurilor și rolul diferiților componenți ai sistemului de polimerizare au cunoscut o bază teoretică, care a permis un studiu sistematic și cuprinzător.

Sprijinindu-și concluziile pe un număr mare de încercări și pe produși obținuți din diferiți monomeri vinilici (stiren, vinil-toluen, *p-terț*-butilstiren, diferiți metacrilați de alchil) și divinilici (divinilbenzen, dimetacrilat de etilenă), autorii atrag atenția asupra importanței și rolului introducerii în sistemul de polimerizare a unui diluant (solvent pentru monomer și nesolvent pentru polimer).

Folosit inițial la separarea unor compuși cu moleculă mică (tabela 6) [127], gelul S + DVB a oferit rezultate neconcludente, deoarece volumul de eluție al substanțelor a fost influențat mai mult de structura lor chimică decît de greutatea moleculară. Acest insucces, departe de a pune capăt folosirii acestui material, determină pe Moore [131] să prepare polistiren reticulat cu divinilbenzen, reglînd permeabilitatea gelului obținut prin cantitatea și natura diluantului adăugat în timpul procesului de polimerizare. Majorarea cantității de diluant (toluen) determină modificări considerabile ale proprietăților gelului obținut (tabela 7).

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 6* [127]

| Substanța | Greutate moleculară | Volum de eluție |
|---|---|---|
| Acetaldehidă | 44 | 165 |
| Etilamină | 45 | 160 |
| Etanol | 46 | 150 |
| *n*-Pentanol | 88 | 153 |
| Furfurol | 96 | 167 |
| Rezorcinol | 110 | 200 |
| 1-Naftol | 144 | 172 |
| Alizarină | 240 | 165 |
| Chinalizarină | 272 | 152 |
| Colesterol | 382 | 126 |
| Timolftaleină | 430 | 132 |

*Tabela 7* [131]

| Gelul | Compoziția gelului | | | Permeabilitatea limită (exprimată în greutate moleculară) | Observații |
|---|---|---|---|---|---|
| | Stiren greutate % | DVB greutate % | Toluen greutate % | | |
| PS.8 | 92 | 8 | 0 | 1 000 | |
| PS.4 | 96 | 4 | 0 | 1 700 | |
| PS.1 | 99 | 1 | 0 | 3 500 | elastic |
| PS.0,1 | 99,9 | 0,1 | 0 | | moale |
| A | 79,1 | 4,2 | 16,7 | 2 500 | |
| B | 65,7 | 5,7 | 28,6 | 7 000 | |
| C | 30 | 10 | 60 | 7 000 | |
| D | 24,8 | 2,5 | 72,7 | | prea moale |
| E | 9 | 11 | 80 | 250 000 | |

Pentru a înlătura formarea unui material poros moale și ușor deformabil, creșterea cantității de diluant impune majorarea corespunzătoare a agentului reticulant. Adăugarea concomitentă a celor doi componenți produce inițial o creștere treptată a limitei de permeabilitate, care la diluții mari devine mai accentuată.

Permeabilitatea gelului se apreciază prin reprezentarea volumului de eluție corespunzător picului curbei de eluție față de greutatea moleculară a probelor (fig. 4.7). Aceste diagrame sînt linii frînte, adesea neîncurcată a probelor (fig. 4.7). Aceste diagrame sînt linii frînte, adesea neîntrerupte pe porțiuni mari. Ele sînt cuprinse între limita superioară de permeabilitate, definită prin volumul interstițial, și conținutul total de lichid al coloanei.

Majorarea accentuată a permeabilității gelului se produce o dată cu schimbarea naturii chimice a diluantului (tabela 8).

*Tabela 8* [131]

**Permeabilitatea gelurilor formate în diverși diluanți (compoziția gelului: 30% stiren, 10% DVB și 60% diluant)**

| Gelul | Diluantul (părți/100 părți gel) | Permeabilitate limită față de greutatea moleculară |
|---|---|---|
| C | 60 toluen | $7.10^3$ |
| F | 30 toluen, 30 DVB | $1{,}5.10^4$ |
| G | 60 dietilbenzen | $1{,}2.10^4$ |
| H | 45 toluen, 15 *n*-dodecan | $1{,}0.10^5$ |
| I | 30 toluen, 30 *n*-dodecan | $3{,}0.10^5$ |
| J | 15 toluen, 45 *n*-dodecan | $2{,}0.10^6$ |
| K | 10 toluen, 50 *n*-dodecan | $2{,}0.10^3$ |
| L | 40 dietilbenzen, 20 alcool izoamilic | $3{,}6.10^3$ |
| M | 20 dietilbenzen, 40 alcool izoamilic | $8{,}0.10^6$ |
| N | 13,3 dietilbenzen, 46,7 alcool izoamilic | aproximativ $10^{10}$ |
| O | 60 alcool izoamilic | foarte mare |

Aceasta s-a constatat cu ocazia sintetizării mai multor materiale poroase prin polimerizarea unui amestec format din 21,8% stiren, 18,2% DVB tehnic (55%) și 60% diluant. Înlocuirea progresivă cu *n*-dodecan determină o creștere sistematică a permeabilității produsului. Creșterea încetează cînd *n*-dodecanul reprezintă 75% din diluant.

Ulterior, Heufer [132] determină cu exactitate mecanismul de obținere a rețelei tridimensionale și influența diluantului asupra permeabilității gelului. După adăugarea acestuia, cantitatea de solvent reținută este dată de relația:

$$U_s = U_n + S, \tag{4.33}$$

în care $U_n$ reprezintă solventul reținut de gelul produs fără diluant, iar $S$ volumul de diluant adăugat pe unitatea în greutate de monomeri. Relația arată că pentru un anumit conținut de DVB capacitatea de reținere și umflare a rețelei finale sînt determinate de diluția sistemului de polimerizare existentă la formarea rețelei primare. Produsul obținut în fazele următoare ale polimerizării se grupează în jurul rețelei deja formate fără să majoreze simțitor gradul de reticulare. La sfîrșitul procesului, după eliminarea solventului, rețeaua se strînge; această transformare are caracter reversibil, astfel că o adăugare ulterioară de solvent bun o readuce la forma inițială.

Gelurile produse în absența diluanților se formează într-o continuă scădere a fracțiunii de volum a solventului. Aceasta conduce la obținerea unei rețele dense, foarte puțin solvatată, care introdusă în solvent nu poate reveni la starea inițială dobîndită în primele stadii ale procesului de polimerizare. În urma adăugării diluantului pe tot parcursul polimerizării

se obține o rețea tridimensională mai „afînată", care aparent posedă un grad de reticulare mai mic decît cel realizat în condiții obișnuite. Scăderea aparentă a reticulării, în cazul folosirii diluantului, se datorește grupării tuturor rețelelor formate în timpul polimerizării ulterioare în jurul scheletului inițial.

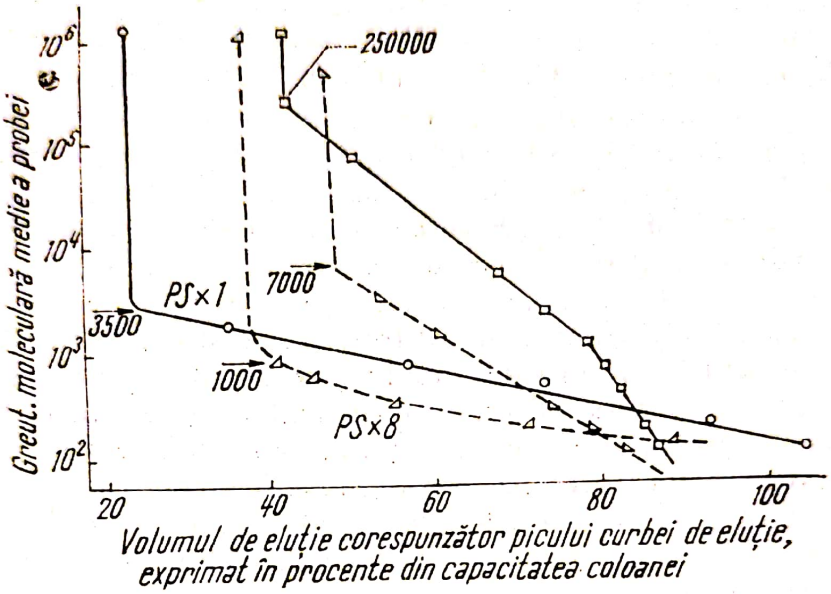



Fig. 4.7. — Curbele de permeabilitate pentru gelurile date în tabela 7 și determinarea permeabilității limită [131].

Caracteristicile diluantului (solvent pentru monomer și nesolvent pentru polimer) determină pentru gel un aspect structural de „strugure" [101], denumit și structură macroreticulară [133], [134].

Fiecare „boabă" posedă o structură poroasă permeabilă numai pentru moleculele mici, în timp ce spațiile cuprinse între „struguri" sînt accesibile pentru particulele mari.

Cercetările privind obținerea produselor cu proprietăți permeabile continuă, urmărindu-se în special realizarea unor geluri rezistente la temperatură înaltă [133], — [135] sau care să acopere un domeniu foarte larg de porozitate. În acest sens, Altgelt [100] propune două rețete :

| *Gel A* | *Gel B* |
|---|---|
| (cu porozitate mică) | (cu porozitate mare) |
| 50 ml DVB* | 50 ml DVB |
| 53 ml stiren | 53 ml stiren |
| 145 ml toluen | 100 ml toluen |
| 5 ml dodecan | 50 ml dodecan |
| 1 g AIBN** | 1 g AIBN |

* Amestec cu compoziția : 53,5% DVB, 41,9% viniletilbenzen și 3,5% dactilbenzen.

** Azoizobutironitril.

Interesante pentru lărgirea gamei produselor utilizate ca suport în CGP sînt și lucrările lui Heitz și colab. [136], [137], care sintetizează următoarele geluri :

— polimetilmetacrilat reticulat cu etilenglicodimetacrilat,
— poliacetat de vinil reticulat cu butandiol-(1,4)-divinileter,
— Sephadex modificat cu izocianați,
— polimetilmetacrilat reticulat cu polietilenoxid,
— polibutilmetacrilat reticulat cu dimetacrilat.

Realizarea experimentală a CGP prevede introducerea fazei gel într-o coloană, unde are loc separarea speciilor moleculare. Datorită greutății proprii și a suprapresiunii, necesară pentru determinarea curgerii fazei lichide, materialul poros manifestă tendința de compactizare, care determină folosirea unui set de coloane scurte în locul unei coloane lungi. Totodată, pentru prevenirea acestui neajuns, se recomandă un regim de curgere redus care majorează mult durata experimentului. De asemenea, unele substanțe, după un contact îndelungat cu atmosfera sau cu mediul de solvenți organici, suferă procese de degradare. Considerînd aceste neajunsuri, sinteza materialelor poroase urmărește obținerea unor produse total inerte, pe cît posibil de natură anorganică. Aceste produse vor suporta fără transformări contactul îndelungat cu agenții chimici sau fizici.

Folosirea sticlei ca suport în CGP s-a bazat pe două produse : silicagelul și filtrele ceramice.

În ceea ce privește dimensiunile porilor, silicagelul suferă de aceleași neajunsuri ca și gelurile organice. Materialele ceramice, cu toate că îndeplinesc condițiile de rigiditate și stabilitate, prezintă porozitate neuniformă, posedînd un volum intern prea mic pentru a putea fi folosite în CGP.

Bazat pe fenomenele de „ordonare" care au loc la temperaturi înalte în sticlele pe bază de borosilicați alcalini, Haller prepară un produs cu calități superioare [138], [139]. Utilizarea gelurilor astfel obținute este restrînsă [140].

Recent, Le Page [141] a propus ca suport în CGP un material poros granular pe bază de silice. După încercările preliminare, rezultatele obținute sînt satisfăcătoare.

## 4.3. EFICIENȚA COLOANEI

Coloana cromatografică, apreciată în contextul subiectului acestei lucrări, constituie un instrument de apreciere a funcției de distribuție a cărui calitate și eficiență trebuie riguros determinate. Ca și celelalte metode de fracționare, CGP are posibilități de separare limitate, pentru că izolarea componenților are loc în stare de cvasiechilibru, iar distribuția solvitului între cele două faze este direct influențată de fenomenele de adsorbție și difuzie. Din aceste cauze, diagramele de eluție ale compușilor chimic puri sînt reprezentate prin curbe de tip Gauss cu dimensiuni carac-

Scanned with OKEN Scanner

teristice, influențate de condițiile experimentale, de natura gelului și a substanțelor separate. Aprecierea eficienței coloanelor folosite în această metodă prezintă două aspecte principale : determinarea numărului de platane teoretice $N$ și a deviației standard.

Numărul de platane teoretice este un mijloc general de apreciere a capacității de separare a unei coloane.

Cu toate că CGP posedă un mecanism de separare specific, cauzele care produc lărgirea curbelor de eluție sînt comune tuturor metodelor cromatografice.

Determinarea numărului de platane teoretice conținute în coloană necesită calcularea înălțimii $H$ a unui singur platan. Împărțind lungimea $L$ a coloanei la înălțimea $H$, obținem eficiența instalației exprimată prin $N$.

În eluția cromatografică, înălțimea $H$ se obține din relația

$$H = L\left(\frac{W}{4V_e}\right)^2, \tag{4.34}$$

în care $W$ reprezintă lățimea curbei de eluție măsurată în unități de volum. Ea se poate defini ca o mărime egală cu 4 $\sigma$ ($\sigma$ = deviația standard) și reprezintă distanța dintre punctele de intersecție a tangentelor în punctele de inflexiune a curbei de eluție cu linia de bază (fig. 4.8).

Factorii conținuți în relația (4.34) au în CGP sensuri noi datorită complexității proceselor ce intervin în distribuția solvitului între faze. Determinat de aceasta, Giddings [142] propune o relație cu caracter mai general, care să permită descrierea tuturor proceselor cromatografice. Ecuația, formată din trei termeni, este

$$H = \frac{B}{v} + Cv + \frac{1}{\frac{1}{A_i} + l\,C_{m,i}\,v}, \tag{4.35}$$

în care $v$ este viteza de curgere a fazei mobile, $C$ termen care sesizează abaterea sistemului de la starea de echilibru, $A_i$ termen care concretizează influența curgerii turbulente asupra coeficientului de difuzie al solvitului, $C_{m,i}$ termen care descrie efectul stării de dezechilibru, $l$ lungimea coloanei iar $B = \frac{4D_m}{3R}$, unde $D_m$ reprezintă valoarea coeficientului de difuzie al solvitului în interiorul gelului.

Primul termen din membrul drept se referă la influența difuziei longitudinale, iar ultimii doi reprezintă în ordine efectul stării de dezechilibru din gel și, respectiv, din faza lichidă. Semnificația acestor termeni, general-valabili pentru metodele cromatografice, dobîndește aspecte noi cînd se folosesc în separarea prin CGP [142].

Difuzia solvitului în cele două faze formate în coloanele CGP se bazează pe principiile generale stabilite pentru acest fenomen. Pătrunderea solventului în rețeaua tridimensională cauzează umflarea acesteia și prin

aceasta facilitează migrarea particulelor solvitului în interiorul gelului. Totuși, prezența fizică a rețelei tridimensionale determină atît apariția fenomenului de difuzie împiedicată, cît și posibilitatea existenței interacțiunilor solvit-suport [143], [144].

În urma verificării experimentale a relației (4.35), s-au remarcat factorii care influențează eficiența separării în CGP [142], [145].

Termenul $Cv$ majorează înălțimea $H$ atunci cînd separarea se efectuează cu viteză de eluție mare. Valoarea lui trece printr-un maxim pentru componenții care au $R = 0{,}5$ (raportul între viteza zonei solvitului față de aceea a fazei mobile). Contribuția acestui termen la valoarea lui $H$ este mai mare decît 0,5. Această concluzie coincide cu constatarea generală că în gel difuzia solvitului se deosebește puțin de aceea în faza lichidă.

Execuția necorespunzătoare a unei operații experimentale și compactizarea gelului cauzează micșorarea eficienței coloanei.

Reducerea valorii raportului dintre diametrul coloanei și cel al particulei de gel [147] majorează eficiența coloanei.

Alegerea dimensiunilor și a parametrilor experimentali trebuie să realizeze un compromis între tendința de majorare a eficienței prin îngustarea coloanelor și aceea de a prelucra probe a căror mărime să permită obținerea unor fracțiuni detectabile prin mijloace obișnuite de determinare a concentrației.

Practica experimentală a CGP ridică mai multe probleme de perspectivă [110] care privesc alegerea condițiilor de lucru pentru un sistem dat, reducerea duratei experimentului și obținerea coloanelor cu eficiență mare ale căror dimensiuni să nu depășească cadrul unui laborator obișnuit.

Pentru a putea corela $V_E$ cu numărul de platane teoretice $N$, Takagi [146] introduce mărimea $V_{max}$, care reprezintă distanța pe abscisă între punctul care marchează introducerea probei și perpendiculara dusă din picul diagramei de eluție. Folosind mărimea $G$ din relația (4.31), autorul citat obține

$$V_{max} = V_E = \frac{N-1}{N}\left[V_0 + \frac{\alpha}{K} V_i\right]. \tag{4.36}$$

Pentru valori mari ale lui $N$, relația (4.36) devine

$$V_E = V_0 + \frac{\alpha}{K} V_i, \tag{4.37}$$

în care

$$N = \left(\frac{V_E^2}{b}\right)^2 16, \tag{4.38}$$

$$b = 4\sigma,$$

$$\sigma = \frac{1}{N-1} V_E.$$

La începutul acestui paragraf am menționat că noțiunea de platan teoretic este specifică procesului de distilare fracționată, pentru care ea caracterizează succesiunea discretă de transformări conținută în procesul de separare. În acest caz, pe fiecare treaptă (platan), între lichid și vapori se stabilește starea de echilibru. În absența stării de echilibru, aplicarea noțiunii de platan teoretic este lipsită de sens.

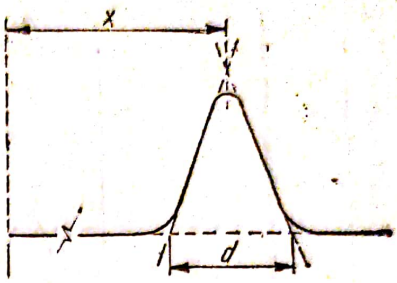



Fig. 4.8. — Determinarea numărului de platane teoretice conținute de o coloană din dimensiunile și poziția curbei de eluție [87].

Procedeul experimental pentru determinarea numărului de platane teoretice [87] cuprinde mai multe etape :

— stabilirea cromatogramei pentru o substanță pură (*o*-diclorbenzen sau 1,2,4-triclorbenzen),

— construirea unui triunghi, conform figurii 4.8,

— măsurarea lățimii bazei triunghiului format și distanței între punctul care marchează pe diagramă introducerea probei și vîrful triunghiului. În acest mod obținem datele necesare pentru calcularea valorii lui $N$ din relația (4.38).

Datorită eficienței restrînse a acestei metode, este important să delimităm domeniul de valabilitate a rezultatelor obținute. În studiul polidispersiei polimerilor, se consideră utile acele rezultate experimentale care oferă informații exacte, creînd în ansamblul lor o imagine reală a neomogenității produsului studiat.

Interpretarea teoretică, generalizarea unor particularități experimentale sau majorarea exactității metodei dovedesc utilitate practică numai dacă nu complică și nu prelungesc durata realizării unui experiment.

Obținerea din însăși cromatograma produsului a concluziilor teoretice reale și general-valabile este scopul cercetărilor actuale în acest domeniu. Remarcabile în acest sens sînt lucrările lui Hess [148] și Scholtan [149].

Aspectele teoretice tratate mai sus privesc eficiența coloanei ca noțiune absolută și ca instrument general de separare.

Stabilirea unei analogii directe cu CGP și construirea unor modele de studiu mai apropiate de realitate au permis obținerea unor concluzii noi, care să conducă la elucidarea problemelor încă necunoscute.

Repartiția solvitului [150]—[154] în timpul transportului prin coloana cromatografică poate fi interpretată formal ca un proces de difuzie caracterizat de un coeficient de dispersie $D$. Partea accesibilă din volumul gelului reprezintă domeniul de probabilitate a existenței particulei de solvit. Mărimea și forma macromoleculei modifică întinderea acestui domeniu și, prin aceasta, lungimea drumului parcurs de fiecare specie în coloană. Lungimea drumului străbătut scade o dată cu creșterea greutății moleculare. Micșorarea lungimii lanțului cauzează prelungirea dru-

Scanned with OKEN Scanner

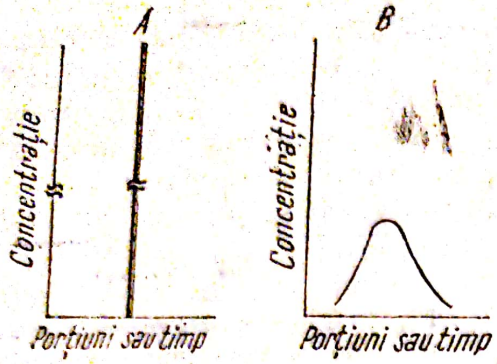



Fig. 4.9. — Efectul dispersiei axiale asupra formei cromatogramei unei specii moleculare singulare.

*A*) În absența efectului de dispersie axială ($D = 0$); *B*) $D > 0$ [148].

mului parcurs și totodată a timpului de reținere în coloană. „Separarea în CGP este legată de distribuția porilor gelului în așa fel, încît timpul necesar pentru ca o formă moleculară dată să treacă prin coloană este determinat în primul rînd de drumul parcurs de acea moleculă" [148].

Natura gelului și a distribuției porilor determină ca volumul accesibil unei specii moleculare date să aibă caracter de medie. Această proprietate se reflectă atît asupra drumului parcurs, cît și asupra timpului de reținere. Introducerea în timp cît mai scurt a probei standard nu are ca rezultat obținerea unei cromatograme liniare (fig. 4.9*A*), ci a unei curbe gaussiene (fig. 4.9*B*). Dispersia longitudinală sau axială este efectul nemijlocit al variației timpului de reținere chiar dacă amestecul cercetat conține o singură specie moleculară.

Neomogenitatea greutății moleculare, caracteristică marii majorități a polimerilor, impune aplicarea unei corecții cu scopul de a elimina efectul dispersiei axiale care produce lărgirea ireală a curbelor de eluție. Pentru aceasta este necesar, să se aprecieze distribuția timpului de reținere pentru mai multe substanțe pure și să se aplice corecția astfel obținută la compușii macromoleculari polidisperși.

Considerînd o substanță chimic pură, forma cromatogramei depinde de doi factori: fracțiunea accesibilă din volumul porilor $f$ și coeficientul de dispersie axială $D$. Dacă cunoaștem forma cromatogramei, putem calcula cei doi factori din relațiile:

$$f = \frac{v_0 t_m}{L}, \tag{4.39}$$

$$D = \left[\frac{Q}{2\pi^{1,5}\, rfI_{(z_m,\, t_m)}}\right]^2 \frac{1}{t_m}, \tag{4.40}$$

în care $Q$ este cantitatea de polimer exprimată în grame, $r$ raza coloanei măsurată în cm, $v_0$ viteza de curgere, $f$ mărimea adimensională care exprimă fracțiunea din volumul coloanei accesibil speciilor moleculare cu greutatea moleculară $M$, $t_m$ timpul de eluție a unei substanțe omogene măsurat de la introducerea substanței în coloană și pînă la apariția maximului de concentrație în eluat, $z_m$ coordonate de loc în coloană, iar $I$ înălțimea maximă a cromatogramei, exprimată în cm.

Cu toate că $D$ are aceeași dimensiune ca și coeficientul de difuzie, ultimul este o mărime specifică moleculei, în timp ce primul este cauzat

Scanned with OKEN Scanner

de amestecarea fluidului în spațiul interstițial și de dispersia rezultată datorită gradienților de viteză din masa lichidului.

*Tabela 9* [148]

**Standardele de calibrare folosite în analiza dispersiei**

| Denumirea | Tipul polimerului | Greutate moleculară | | $M_w/M_n$ |
|---|---|---|---|---|
| | | $M_n$ | $M_w$ | |
| TAPS-16 | polistiren anionic | — | 810 000 | 1,1 |
| TAPS-14 | ,, | — | 390 000 | 1,1 |
| S-108 | ,, | 247 000 | 267 000 | 1,08 |
| NBS-705 | ,, | 170 900 | 179 300 | 1,05 |
| S-103 | ,, | 118 000 | 127 000 | 1,06 |
| TAPS-61 | ,, | 16 800 | — | 1,1 |
| S-102 | ,, | 78 500 | 82 500 | 1,05 |
| P-4 000 | polipropilenglicol | 3 900 | — | 1,05 |
| TAPS-62 | polistiren anionic | 5 200 | — | 1,1 |
| P-2 000 | polipropilenglicol | 2 230 | — | 1,05 |

Pe baza relațiilor (4.39) și (4.40) se poate calcula înălțimea $I$ a cromatogramei unei substanțe pure din egalitatea:

$$I_{(t)} = \frac{Q}{2\pi r^2 f \sqrt{\pi Dt}} \exp \frac{z^2}{4\ Dt}. \tag{4.41}$$

Orice polimer este un sistem constituit din $n$ componenți. Presupunînd comportarea fiecărui component constantă și independentă de numărul $n$, vom putea reprezenta polimerul prin $n$ sisteme, care conțin fiecare cîte o singură specie. Aplicarea relațiilor (4.39)—(4.41) la calcularea cromatogramelor compușilor macromoleculari necesită construirea unui model simplificat. Fiecare specie $j$ din amestec contribuie la forma cromatogramei cu o cantitate nedefinită $Q_j$. Efectul lui $Q_j$, considerat la momentul $t_i$, asupra înălțimii cromatogramei este dat de ecuația (4.41) pentru substanțe pure și de (4.42) pentru amestecuri eterogene.

$$I_{j(t_i)} = \frac{Q_j}{2\pi r^2 f_i \sqrt{\pi D_j t_i}} \exp \left\{ - \frac{z_{ij}^2}{4 D_j t_i} \right\} = a_{ij} Q_j . \tag{4.42}$$

Factorul $a_{ij}$ trebuie calculat din fiecare combinație $i-j$. Datorită polidispersiei, înălțimea cromatogramei determinată la $t_i$ reprezintă suma contribuțiilor tuturor componenților în momentul considerat. Drept urmare putem scrie relația

$$I_{(t_i)} = \sum_{j=1}^{n} I_{j(t_i)} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} Q_j . \tag{4.43}$$

Pentru polimerii polidisperși, $Q$ se obține din relația

$$Q = \pi r^2 f \int_{-\infty}^{+\infty} C_{(z,t)}\, dz = \frac{g}{b\dfrac{dn}{dc}} \frac{F}{a} \tag{4.44}$$

și mai departe:

$$I_{(z_m, t_m)} = \frac{I}{b\dfrac{dn}{dc}}, \tag{4.45}$$

Introducînd aceste valori în (4.40), obținem

$$D = \left(\frac{gF}{a^{1,5} f r^2 I}\right)^2 \frac{1}{t_m} \frac{cm^2}{s}. \tag{4.46}$$

Simbolurile folosite au următoarele sensuri: $F$ reprezintă suprafața gelcromatogramei / cm, $\dfrac{dn}{dc}$ incrementul indicelui de refracție măsurat în $cm^3/g$, $b$ factor de proporționalitate, exprimat în cm, care ține seama de diferența dintre indicii de refracție a soluției și solventului și de deviația indicatorului instrumentului de măsură, $a$ distanța pe cromatogramă între fracțiunile culese, măsurată în cm, $g$ factor de transformare a numărului de fracțiuni în ml. De obicei, $g = 5$.

Procedeul experimental constă în determinarea pentru fiecare instalație a coeficientului de dispersie în funcție de poziția picului diagramei solviților monodisperși sau chimic puri. Pentru aceasta este necesar să cunoaștem dimensiunile coloanei, viteza de curgere, timpul la care apare picul, înălțimea lui și aria cromatogramei. Tabela 9 și figura 4.10 arată că majorarea timpului de eluție cauzează îngustarea cromatogramei, cu toate că probele standard folosite au aproximativ aceeași neomogenitate. Această comportare deosebește CGP de cromatografia în gaz, unde se constată lărgirea cromatogramei o dată cu majorarea timpului de eluție.

Interpretarea CGP prin intermediul coeficientului de dispersie reprezintă în fapt teoretizarea generală a procesului de separare. Sensul practic, și prin aceasta importanța sa, este că, pe baza datelor experimentale, se justifică printr-un limbaj matematic simplu forma gaussiană a gelcromatogramelor. Coeficientul de dispersie înmănunchează toate efectele care se petrec în timpul separării și exprimă comportarea fiecărei specii cu ajutorul drumului parcurs și al timpului de reținere. Totodată, prin el se pot corela toți acești factori cu dimensiunile caracteristice ale

gelcromatogramei, stabilindu-se astfel o bază teoretică indirectă atît a eficienței coloanei, cît și a relațiilor dintre greutatea moleculară și volumul de eluție.

Pe baza relației (4.40), Scholtan [149] reprezintă valorile lui $D$ față de $V_{max}$ (pentru probe de polipropilenglicol cu diferite grade de poli-

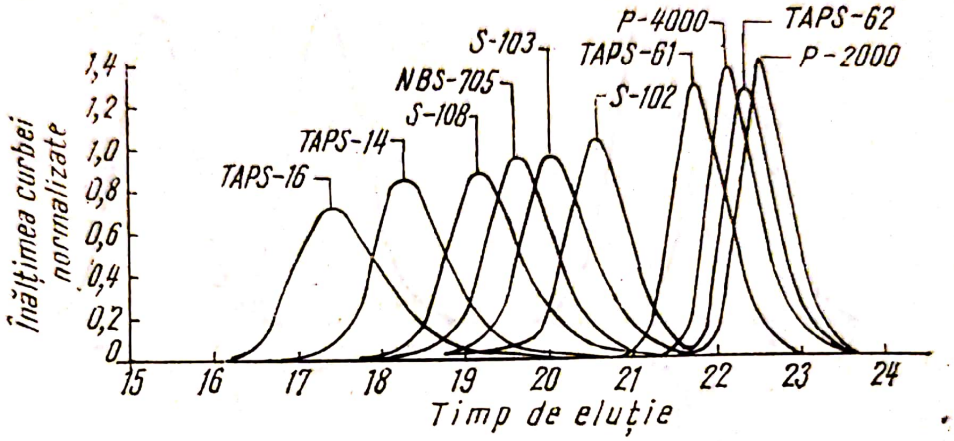



Fig. 4.10. — Cromatogramele substanțelor standard specificate în tabela 9 [148].

merizare) obținînd, cu această ocazie, drepte care reprezintă relația

$$\log D = D_0 - K_1 V_{max} \tag{4.47}$$

În acest mod este posibilă corelarea parametrilor experimentali obținuți direct din cromatogramă cu coeficientul de dispersie. În același scop se folosește și „valoarea la jumătate a înălțimii cromatogramei $V_{1/2}$" (fig. 4.11), care reprezintă distanța dintre ramurile diagramei de eluție la jumătatea înălțimii picului. Valoarea dublă a acestei mărimi $2V_{1/2} = V_p$ se numește „volum specific de eluție" și prezintă o importanță fizică deosebită, deoarece sesizează momentul în care s-a eluat 95,5 % din componentul considerat.

Din aceeași figură se constată că $V_{1/2}$ și $V_p$ sînt cu puțin mai mari decît $2\sigma$ și, respectiv, $4\sigma$. Suprafața gelcromatogramei II (fig. 4.11), determinată de linia de bază $4\sigma$, reprezintă 95,5 % din întreaga arie. Între $V_{1/2}$, $V_p$ și $V_{max}$ (fig. 4.12*a*) se stabilește o relație analogă cu aceea determinată între coeficientul de dispersie $D$ și volumul de eluție (fig. 4.12*b*):

$$\log V_{1/2} = V^0_{1/2} - K_2 V_{max} \tag{4.48}$$

O legătură de aceeași natură se poate stabili între $\log V_{1/2}$, $\log V_p$ și gradul de polimerizare $P$ (rel. (4.49)), care, reprezentată într-un sistem de coordonate adecvat, conduce la diagrama prezentată în figura 4.13.

$$\log V_{1/2} = A + \frac{K_2}{K_1} \log P. \tag{4.49}$$

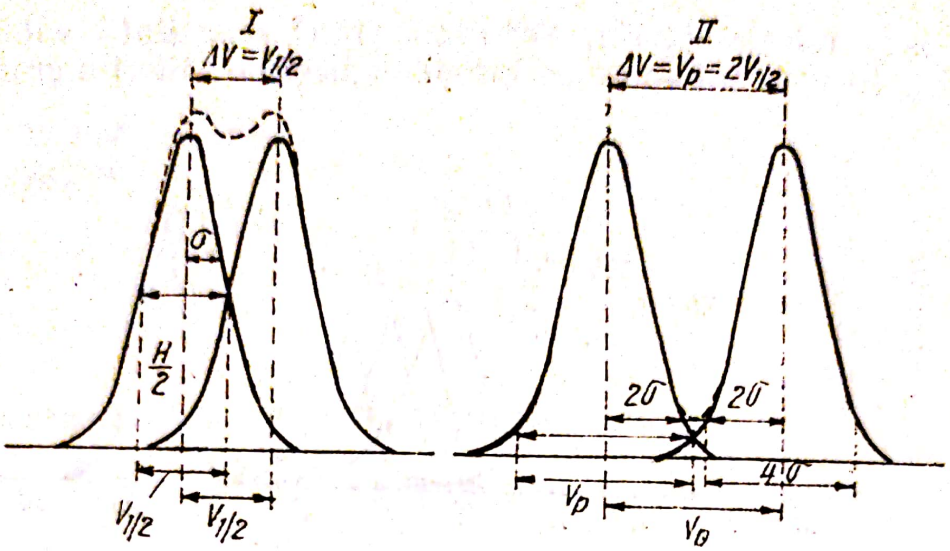



**Fig. 4.11. — Întrepătrunderea gelcromatogramelor. Distanța dintre maximele diagramelor este $V = V_{1/2}$ în primul caz, iar în al doilea caz $V = 2V_{1/2}$ [149].**

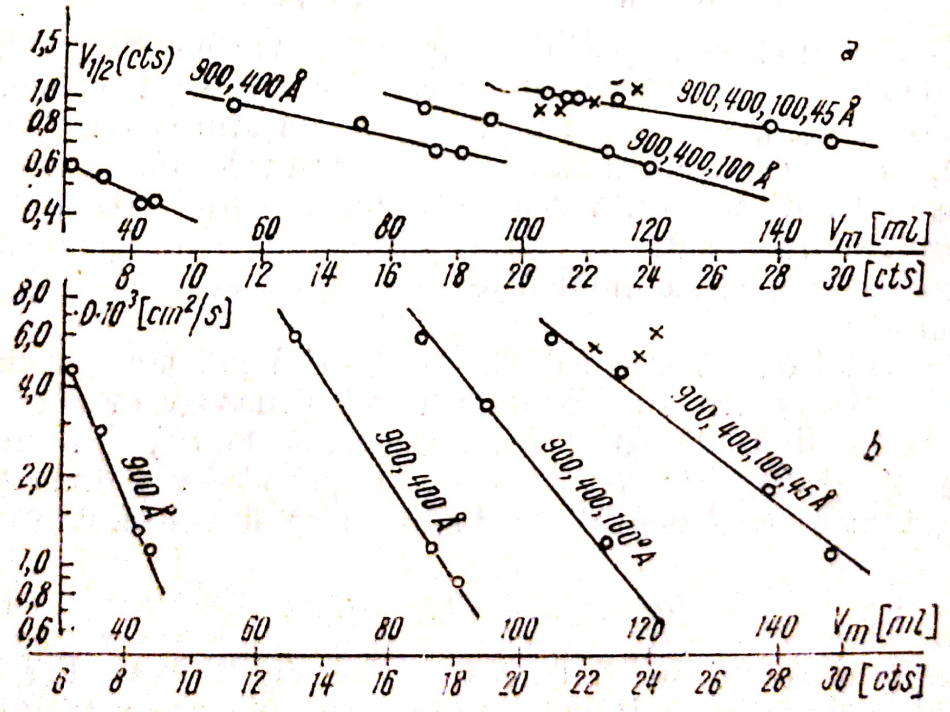



**Fig. 4.12. — Relația dintre log $D$ și log $V_{1/2}$ față de volumul de eluție $V_{max}$ pentru polipropilenglicol în tetrahidrofuran [149].**

Pe baza caracteristicilor pe care le prezintă gelcromatogramele substanțelor chimic pure rezultă că pentru separarea a doi componenți diagramele de eluție trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

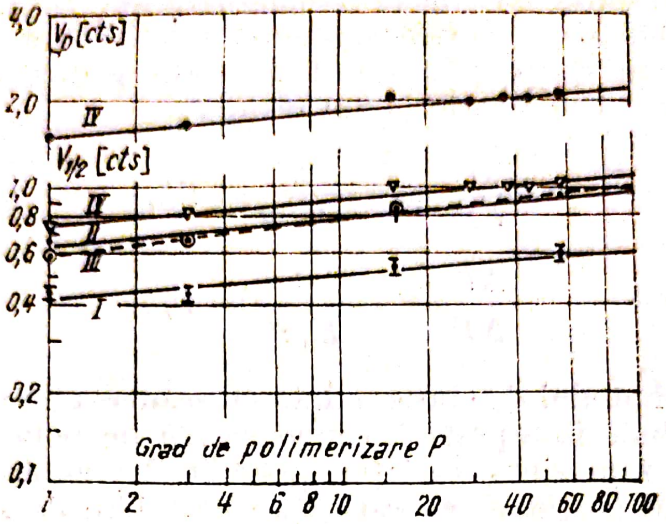



Fig. 4.13. — Reprezentarea lui $V_{1/2}$ și $V_p$ față de gradul de polimerizare $P$ pentru polipropilenglicol, folosind diferite combinații de coloane [149].

— individualizare a două specii moleculare are loc cînd $\Delta V > V_p$; dacă picurile diagramelor sînt mai apropiate, este totuși posibil să determinăm curba de eluție a unui singur component dacă $\Delta V > V_{1/2}$;

— separarea completă se realizează cînd $\Delta V > 3V_{1/2}$.

Gelcromatogramele compușilor chimic puri cu greutate moleculară cunoscută atestă existența relației dintre gradul de polimerizare și poziția lui $V_{max}$, care exprimată matematic poate fi scrisă astfel:

$$\log P = f(V_{max}). \tag{4.50}$$

Dreptele obținute prin reprezentarea log $P$ față de $V_{max}$ constituie corespondentul grafic al relației:

$$\log P = P_0 - K_t V_{max}. \tag{4.51}$$

Neglijînd abaterile de la liniaritate ale înscrierii pe diagramă a datelor experimentale, în continuare relația (4.49) devine

$$\frac{d \log P}{dV} = \frac{dP}{PdV} = -K_T. \tag{4.52}$$

Această expresie stabilește efectul variației log $P$ asupra volumului de eluție și constituie un criteriu de apreciere a puterii de separare a

unei coloane. Drept urmare, $T = 1/K_T$ reprezintă o măsură a eficienței care se determină din panta dreptelor obținute prin reprezentarea log $P$ față de $V_{max}$. Diferențierea relației (4.52) stabilește criteriul general de apreciere a eficienței coloanelor cromatografice. Originalitatea metodei constă în posibilitatea prevederii limitei inferioare a eficienței, cu alte cuvinte stabilește diferența minimă necesară pentru separarea a două specii moleculare. Din relația (4.52) rezultă

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{1}{K_T P} = V'_P, \tag{4.53}$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta P} = -\frac{1}{K_T P} = V'_P. \tag{4.54}$$

Creșterea volumului de eluție o dată cu scăderea greutății moleculare a polimerului trebuie interpretată ținînd seama de polidispersia solvitului. Într-adevăr, $V$ reprezintă variația „mediilor" greutății moleculare conținute de fiecare porțiune separată spre deosebire de substanțele chimic pure unde această variație se referă la o valoare unică a acestei mărimi.

Efectul produs de majorarea lungimii lanțului cu o unitate structurală asupra volumului de eluție se micșorează o dată cu creșterea greutății moleculare. Acest fapt este logic dacă ne gîndim că separarea prin CGP are loc prin intermediul formei macromoleculei în soluție. Pentru a preciza, două specii moleculare vor putea fi separate dacă diferența dintre greutățile lor moleculare asigură o deosebire corespunzătoare configurației, care, la rîndul său, să determine existența lor în două fracțiuni diferite. Dependența dintre $V'_P$ și $P$ este legată astfel de valoarea gradului de polimerizare, încît pentru valorile mari ale greutății moleculare ea își micșorează considerabil intensitatea.

Din figura 4.11 rezultă că separarea a doi componenți este posibilă numai dacă variația lui $P$ cauzează o modificare a volumului de eluție mai mare decît $V_{1/2}$. În consecință, individualizarea unui component pe gelcromatogramă are loc cu condiția ca $\frac{dV}{dP}/V_{1/2} > 1$, iar separarea lui completă este posibilă dacă $\frac{dV}{dP}/V_p > 1$.

Tabela 10 însumează condițiile de eficiență a unei coloane exprimate în mărimi specifice diagramei de eluție.

Din relația (4.52) rezultă:

Dacă înlocuim valoarea lui $\Delta V$ cu $V_{1/2}$, produsul $K_T V_{1/2}$ reprezintă limita superioară a eficienței coloanei cromatografice. Egalitatea

$$\Delta \log P = \log \frac{P_1}{P_2} = -K_T \Delta V. \tag{4.55}$$

Scanned with OKEN Scanner

$\log \frac{P_1}{P_2} = [-]K_T V_{1/2}$ determină valoarea minimă a eficienței necesare separării a două specii moleculare.

*Tabela 10 [149]*

**Caracterizarea eficienței CGP**

| Condiții necesare pentru a fi semnalat pe gel-cromatogramă | Condiții necesare pentru separarea totală |
|---|---|
| $\frac{dV}{dP} = V'_P > V_{1/2}$ | $\frac{dV}{dP} = V'_P > V_P$ |
| $\frac{dV}{dP}/V_{1/2} = \frac{V'_P}{V_{1/2}} > 1$ | $\frac{dV}{dP}/V_P = \frac{V'_P}{V_P} > 1$ |

## 4.4. DETERMINAREA DISTRIBUȚIEI GREUTĂȚII MOLECULARE

Funcția de distribuție a greutății moleculare poate fi reprezentată cu exactitate fără să fie nevoie de separarea individuală a fiecărei specii moleculare conținute în polimerul cercetat. Ținînd seama de natura procesului de fracționare și de forma gelcromatogramelor substanțelor chimic pure, determinarea polidispersiei unui polimer necesită două operații importante : a) calibrarea și b) obținerea curbei de distribuție a greutății moleculare.

a) *Calibrarea.* Transformarea curbelor de eluție în informații despre polidispersia polimerului cercetat necesită în prealabil stabilirea curbei de calibrare cu scopul obținerii unei relații directe și specifice probei, între volumul de eluție și greutatea moleculară. În acest sens, Moore [155] a stabilit empiric relația

$$\log M = A - BV_E, \tag{4.56}$$

în care $A$ și $B$ sînt constante care depind de natura sistemului polimer-solvent-gel și de caracteristicile instalației folosite.

Volumul de eluție reprezintă un parametru hidrodinamic care reflectă comportarea lanțului macromolecular în timpul trecerii sale prin coloană. Abaterile de la liniaritate, constatate la aplicarea relației (4.56), în domeniul greutăților moleculare mari, necesită, pe de o parte, alegerea atentă a condițiilor de lucru, iar pe de altă parte efectuarea calibrării pentru fiecare polimer și mai mult pentru fiecare condiție experimentală modificată.

Meyerhoff [156], [157] a arătat că relația dintre $V_E$ și greutatea moleculară sau raza de girație a macromoleculei nu poate fi normalizată în special cînd avem de-a face cu polimeri a căror compoziție chimică

diferă. Cu scopul de a înlătura modificarea alurei și a poziției curbei de calibrare la trecerea de la un compus macromolecular la altul, se propune efectuarea calibrării în coordonatele $[\eta]^{1/3}.M^{1/2}$ (ordonata) și $V_E$ (abscisa). Într-adevăr, acest sistem de coordonate produce o uniformizare a curbelor de calibrare, însă nu reușește să determine suprapunerea lor. Ulterior, Benoit și colab. constată deosebiri în comportarea la eluție a polistirenului liniar față de cel ramificat. Deoarece, în ultimul caz, lungimea lanțului nu mai are sens fizic, principalul factor care dirijează comportarea la eluție a compușilor macromoleculari este volumul hidrodinamic [158], [159]. Ținînd seama de legea viscozității a lui Einstein

$$[\eta] = K\frac{V}{M}, \tag{4.57}$$

constatăm că produsul $[\eta]\,M$ este o măsură directă a volumului hidrodinamic $V$ al particulei de solvit în soluție. Drept urmare, ordonata sistemului de coordonate folosit va trebui să reprezinte $\log [\eta]\,M$, în loc de $\log M$, așa cum prevede relația (4.56). Datorită acestei modificări calibrarea stabilește curbe identice pentru polimeri cu compoziție chimică deosebită. Comparativ cu metoda lui Meyerhoff, acest procedeu este mai exact, deoarece elimină dependența pantei și poziției curbei de calibrare de natura chimică a polimerului cercetat.

În calibrare se folosesc drept probe standard polimeri monodisperși, fracțiuni obținute printr-o metodă clasică și compuși macromolecular obișnuiți cărora li s-a determinat în prealabil funcția de distribuție [160], [161].

Harmon [162] a propus un procedeu de calibrare bazat pe relația (4.56), care este însă influențat de concentrație și temperatură [163], [164]. Astfel se constată că greutatea moleculară aparentă $M_A$ descrește o dată cu creșterea concentrației $c$, conform relației

$$\frac{1}{M_A} = \frac{1}{M} + Kc. \tag{4.58}$$

Recent, Rohn [165] a propus un procedeu de calibrare viscozimetric, folosind în acest scop fracțiuni de policlorură de vinil obținute prin precipitare succesivă. Pe baza corespondenței dintre $\overline{V}_E$ (volum mediu de eluție) și viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ a fiecărei fracțiuni, autorul stabilește greutatea moleculară a probelor nefracționate. Procedeul propus are caracter laborios. Aplicat la alți polimeri, conduce la rezultate nesatisfăcătoare [166].

Scanned with OKEN Scanner

Curba de calibrare permite, de asemenea, stabilirea domeniului greutății moleculare în care este eficientă o coloană cromatografică [167].

Creșterea continuă a numărului substanțelor cu capacitate de polimerizare și, prin aceasta, diversificarea structurii compușilor macromoleculari ridică problema influenței caracteristicilor structurale ale probei asupra valorii volumului de eluție [168]. Pe baza materialului experimental apărut în lucrările de specialitate, comportarea la eluție a unei substanțe este afectată de următorii factori :

— modificarea dimensiunii porilor gelului datorită schimbării solventului,
— fenomenele de agregare moleculară,
— interacțiunile intramoleculare,
— fenomenele de adsorbție.

b) *Obținerea curbei de distribuție a greutății moleculare.* Calibrarea coloanelor cromatografice atestă existența unei dependențe logaritmice între lungimea lanțului și volumul de eluție [169]. Obținerea funcției de distribuție necesită transformarea acestor rezultate într-o diagramă cumulativă, care să reflecte frecvența fiecărei specii moleculare în proba cercetată. Rezolvarea acestei probleme nu ar prezenta nici o greutate dacă paralel cu efectul de separare nu ar exista și tendința contrară, de „amestecare longitudinală", caracterizată de coeficientul de dispersie axială. Competiția acestor două efecte imprimă curbei de eluție o formă gaussiană. Investigarea prin CGP a unei substanțe polidisperse ridică la rangul de imperativ nevoia de a separa cantitativ cele două efecte și, mai mult, de a evidenția pe curbele de distribuție obținute eterogenitatea „aparentă" datorită dispersiei axiale. În acest scop este nevoie să adoptăm o metodă de interpretare deosebit de precisă pentru că „nu este înțelept să folosim un calcul simplificat prin care să sacrificăm exactitatea datelor obținute prin CGP" [170].

La obținerea curbelor reale de distribuție pe baza gelcromatogramelor trebuie avut în vedere faptul că media greutății moleculare corespunzătoare picului diagramei $\overline{M}_{CGP}$ depinde de polidispersia probei cercetate [171]. Această medie se situează, ca și $\overline{M}_v$, între $\overline{M}_n$ și $\overline{M}_w$, suprapunerea lui $\overline{M}_{CGP}$ cu $\overline{M}_w$ realizîndu-se numai în cazul distribuției Schultz-Zimm [172], [173], însă diferind mult pentru distribuția Stockmayer [174], [175].

Interpretarea teoretică a datelor CGP și transformarea lor în curbe de distribuție a greutății moleculare [170], [176], [177] se bazează pe un model fenomenologic care corelează funcția de distribuție reală a polimerului $W_{(M)}$ cu gelcromatograma experimentală $W_{(V)}$. Același procedeu permite aprecierea dependenței rezultatelor obținute de eficiența coloanei.

Exprimarea fenomenologică a procesului de separare ne obligă să admitem sistemul într-o stare apropiată de cea de echilibru. Soluția propusă pentru diferitele aspecte ale funcției de distribuție remarcă necesitatea aplicării unei corecții în special cînd se analizează produse cu neomogenitate restrînsă.

Scanned with OKEN Scanner

Deosebit de cel anterior, modelul folosit de Rodriguez și Clark [178] are la bază o formă geometrică simplificată a curbei de eluție. Rezultatele teoretice, aplicate la polidimetilsiloxani, concordă cu datele oferite de interpretările clasice.

## 4.5. COMPARAREA CROMATOGRAFIEI PE GEL PERMEABIL CU ALTE METODE DE FRACȚIONARE

Verificarea experimentală a calității rezultatelor obținute prin CGP se realizează în același mod ca și în cazul metodelor clasice de fracționare. Analiza polimerilor monodisperși, cercetarea aceleiași probe prin mai multe metode de fracționare, verificarea polidispersiei fracțiunilor obținute și, în sfîrșit, confruntarea rezultatelor cu cele calculate din schema cinetică constituie principalele procedee de comparare a eficienței metodelor de fracționare.

Datele din literatură [168], [179]—[184] evidențiază concordanța rezultatelor obținute prin CGP cu acelea oferite de celelalte metode de fracționare. Ținînd seama de faptul că CGP necesită, pentru efectuarea separării, un timp mult mai scurt (circa 4 ore), este evident că această metodă este avantajoasă și poate constitui pe viitor un mijloc curent de analiză a polidispersiei polimerilor.

## 4.6. DOMENIILE DE APLICARE ALE CROMATOGRAFIEI PE GEL PERMEABIL

Caracterizarea substanțelor chimice prin volumul de eluție determinat de forma particulei de solvit permite folosirea CGP ca metodă analitică de identificare în multe ramuri ale chimiei.

Determinarea distribuției greutății moleculare a polimerilor prin CGP este un scop major. În cele ce urmează, noi ne vom ocupa de utilizarea acestei metode la clarificarea problemelor de cinetică sau de structură a compușilor macromoleculari.

Studiul polidispersiei copolimerilor și al interferenței neomogenității chimice cu aceea a greutății moleculare pare a fi unul din domeniile în care CGP va constitui o metodă principală de investigare și va contribui la elucidarea problemei influenței neomogenității chimice asupra rezultatelor fracționării [119], [185] — [188].

Timpul scurt necesar pentru o analiză prin CGP recomandă această metodă pentru determinarea polidispersiei polimerilor naturali sensibili la degradare. [189], [109]. Un exemplu în acest sens îl reprezintă clarificarea originii prezenței hemicelulozei în lignina precipitată din leșia sulfat și separarea din ea a celor două produse [191].

Scanned with OKEN Scanner

Analiza prin CGP a reticulării polietilenei a permis constatarea că, în cazul sintezei la presiune joasă, procesul are caracter statistic, lucru care nu mai poate fi spus și pentru produsele obținute la presiune înaltă [192], [193].

Detectarea și analiza produselor cu greutate moleculară mică din polipropilenglicol [194] sau din elastomerii expandați [195] reprezintă un mijloc de a justifica anomaliile apărute în comportarea și proprietățile acestor polimeri.

Separarea produselor solubile în apă, obținute prin polimerizarea în suspensie a mai multor compuși macromoleculari [197] și analiza produselor de degradare reprezintă exemple care susțin posibilitatea aplicării acestei metode în domenii din ce în ce mai deosebite.

Legat de unele aspecte teoretice ale CGP, Smith [196] rezolvă următoarea problemă: dîndu-se $n$ containere, fiecare conținînd un polimer caracterizat de o distribuție și deviație standard specifică, la amestecarea lor, ce proporție trebuie luată din fiecare pentru a obține un produs cu o anumită polidispersie? Răspunsul la această întrebare importantă pentru producția industrială se obține cu ușurință folosind rezultatele CGP. Reprezentînd curba de distribuție dorită, vom putea calcula cantitățile necesare din fiecare container pentru a putea acoperi întreaga arie cuprinsă de curba de eluție „presupusă" a amestecului final.

Posibilitatea de utilizare a gelcromatografiei în domenii înrudite cu chimia macromoleculară va constitui subiectul ultimei părți a acestui paragraf. CGP a contribuit la identificarea și determinarea cantitativă a mai multor produse biologice importante [198], [199].

În enzimologie CGP a permis purificarea și izolarea mai multor produse de origine animală sau umană [200] — [207]. Totodată, prin aceeași metodă, s-au putut determina punctele de afinitate și activitatea enzimelor față de diferiți reactanți [208], [209].

Endocrinologia cunoaște, datorită CGP, un nou mijloc de separare a hormonilor din glandele cu secreție internă [210] — [217].

Faptul că proteinele serice pot fi separate pe scară preparativă prin CGP a constituit un imbold în chimia proteinelor [218] — [221]. În același sens trebuie menționat aportul gelcromatografiei la elucidarea structurii substanței proteice [222], [223].

Acizii nucleici, datorită acestei metode, pot fi separați de impurități cu greutate moleculară mică folosind geluri cu porozitate redusă. Aceeași metodă este utilizată cu succes pentru studiul virusurilor și al carbohidraților.

Încheiem acest paragraf amintind contribuția CGP la stabilirea diagnosticului diferitelor maladii [224] care pînă acum, din lipsa unei metode de analiză sensibile, era foarte greu de apreciat. Tot în medicină, CGP este folosită la obținerea produselor dietetice de mare finețe, cum sînt laptele fără lactoză sau produse alimentare lipsite complet de stronțiu.

Scanned with OKEN Scanner

## INDEX EXPERIMENTAL

Aparatura necesară pentru cea mai simplă experiență de cromatografie pe gel permeabil este formată dintr-o coloană de sticlă umplută cu solvent în care se introduc granulele de gel. Menținerea constantă a vitezei de curgere și a temperaturii mediului de separare necesită instalații auxiliare.

Prima operație importantă pe care trebuie să o efectuăm în cadrul unei analize prin CGP este *pregătirea și asigurarea debitului continuu și constant al solventului*. Menținerea constantă a vitezei de curgere a solventului garantează caracterul reproductibil al rezultatelor obținute. Modificarea puterii de rezoluție a metodei rezultată din inconstanța vitezei de curgere face imposibilă compararea ulterioară a cromatogramelor. Aceeași grijă trebuie menținută și în timpul operației de calibrare.

Solventul folosit în CGP trebuie eliberat de gazele dizolvate care determină apariția pe cromatogramă a unor picuri negative caracteristice [225]. Totodată, în funcție de temperatura de lucru, substanțele gazoase conținute în solvent pot produce goluri în umplutura coloanei, determinînd majorarea spațiului interstițial și apariția „drumurilor preferențiale". Obținerea unor diagrame de eluție cu aspect neregulat și micșorarea considerabilă a puterii de rezoluție sînt principalele neajunsuri cauzate de conținutul gazos al solvenților folosiți în CGP.

Degazarea solventului se realizează prin trecerea lui printr-un încălzitor menținut la o temperatură imediat inferioară față de aceea de fierbere a eluantului. Degazorul este așezat înaintea instalației de pompare, pentru că astfel el poate lucra la presiune normală. Cu ajutorul unei pompe, solventul degazat este trimis în instalația de fracționare. Pulsațiile în debitul fluidului, determinate de funcționarea pompei, sînt eliminate prin introducerea unui vas tampon (fig. 4.17). După asigurarea debitului de solvent degazat constant, etapa următoare în mersul unei experiențe de CGP este *introducerea probei în coloană*. Polimerul supus analizei este dizolvat în același solvent cu care se face eluția ($c = 0{,}125—0{,}500\,\%$). Sistemul de introducere a probei în coloană trebuie să permită includerea soluției polimere în circuitul solventului cît mai aproape de capătul superior al coloanei de gel. Timpul necesar acestei operații trebuie să fie cît mai scurt, astfel ca să se formeze în fluxul de solvent o „bandă" de soluție foarte îngustă.

Inițial, sistemul de introducere a probei era format dintr-o seringă hipodermică (fig. 4.14), care prin suprapresiune introducea proba de polimer în coloana cromatografică. Mai avantajos este sistemul de introducere a probei printr-o închidere cu spirală (fig. 4.15), care permite prin rotire pătrunderea probei în circuitul de solvent.

Partea principală din instalația de fracționare este coloana, construită din sticlă, cupru, aluminiu sau oțel inoxidabil, al cărei diametru constituie

Scanned with OKEN Scanner

o constantă a instalației. Cu scopul de a compensa diferența de presiune determinată de înălțimea coloanei, unii cercetători au folosit instalații conice; sînt de asemenea cunoscute încercările de utilizare a unor coloane cu secțiune triunghiulară sau pătratică, însă, în afara unor efecte specifice asupra curbei de eluție, nu s-a obținut nici un avantaj în eficiența separării.

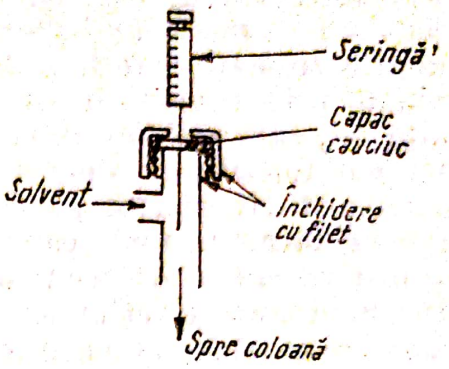



Fig. 4.14. — Sistemul de introducere a probei cu seringă [87].

Umplerea coloanei cu materialul poros necesită o atenție deosebită din partea experimentatorului. Gelul ce urmează a fi folosit trebuie să se afle în solvent cînd este transvazat în coloană și de asemenea este necesar ca umplutura să formeze o coloană uniformă din punctul de vedere al densității.

După trecerea probei prin coloană, urmează *detectarea, determinarea și colectarea solvitului aflat în eluant.* Caracterizarea eluantului se poate face continuu sau după separarea lui în fracțiuni. Avantajele analizei continue sînt posibilitatea de automatizare și ușurința cu care putem cupla alte instalații electronice de înregistrare și integrare a gelcromatogramei.

Colectarea separată a fracțiunilor permite caracterizarea separată a speciilor moleculare prezente în amestecul analizat.

Deoarece, pe scară analitică, fiecare probă este formată din cîțiva ml de soluție, iar volumul de eluant cu care proba părăsește coloana este de 50 — 100 ml, urmează că fiecare ml conține mai puțin de 1 mg de solvit. În consecință, vom fi nevoiți să utilizăm mijloace foarte sensibile de detecție a concentrației. Aceste aparate se bazează în general pe măsurarea unei proprietăți (indice de refracție, absorbția în UV sau fluorescența) și a modificărilor ei impuse de prezența solvitului. Fracționarea pe scară preparativă permite, pentru determinarea concentrației, folosirea proprietăților chimice sau fizice ale solvitului.

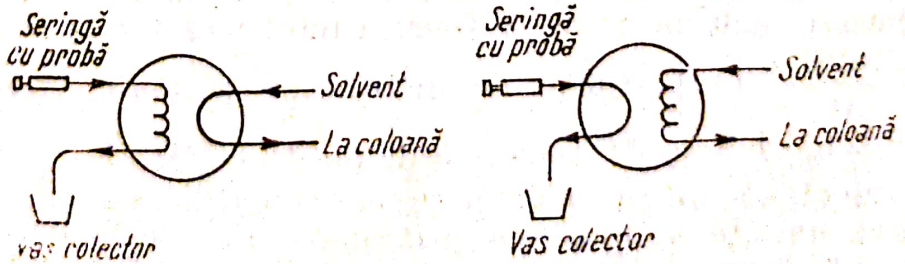



Fig. 4.15. — Sistemul de introducere a probei prin închidere cu spirală [87].

Majorarea substanțială a sensibilității instalațiilor de detectare a prezenței solvitului în eluant s-a realizat prin utilizarea instrumentelor diferențiale. Pentru orice aparat de măsură este mult mai ușor să apre-

cieze diferența în valoarea unei mărimi decît să determine mărimea ei singulară. Pentru aplicarea acestui procedeu este necesar ca fiecare instalație cromatografică să fie înzestrată cu două circuite de solvent: primul, prin coloana în care are loc fracționarea, și, al doilea — de referință —, care nu vine în contact cu polimerul de analizat. Dintre instrumentele folosite se detașează, prin frecvența cu care a fost utilizat, refractometrul diferențial înregistrator. Sensibilitatea valorii indicelui de refracție față de prezența unor cantități infime de solvit sprijină adoptarea acestui instrument în determinarea concentrației solvitului conținut în eluant.

Separarea fracțiunilor obținute în procedeele preparative se realizează cu un colector de fracțiuni automat, care permite, fără intervenția operatorului, obținerea unor porțiuni egale (de obicei 5 ml) de eluant.

Mărirea exactității și, o dată cu aceasta, a determinării necesită folosirea solvenților a căror polaritate să fie similară cu aceea a gelului. În acest mod prevenim formarea a două faze între care solvitul să se distribuie selectiv. Pentru dizolvare, polimerii au nevoie de solvenți cît mai polari, fapt care elimină posibilitatea adsorbției de către gel a compusului macromolecular analizat. Solventul trebuie să aibă viscozitate mică și indice de refracție cît mai diferit de al probei.

După obținerea gelcromatogramei (curba de distribuție diferențială), următoarele operații permit calcularea mediei numerice și a mediei în greutate a greutății moleculare a probei inițiale [226]:

— se împarte gelcromatograma în porțiuni (pe axa volumelor) corespunzătoare volumelor fracțiunilor (de obicei fiecare unitate reprezintă 5 ml) (fig. 4.16),

— se trasează linia de bază care unește capetele gelcromatogramei,

— pe baza curbei de calibrare se calculează lungimea lanțurilor (în Å) (coloana 5, tabela 11) conținute în fiecare fracțiune (coloana 1, tabela 11),

— se măsoară înălțimea de la linia de bază pentru fiecare punct care marchează fracțiunile pe cromatogramă;

— se adună înălțimile și se formează (coloana 2, tabela 11), coloana înălțimilor cumulative;

— se normalizează înălțimile cumulative (coloana 3) de la 0 la 100, împărțind fiecare înălțime prin înălțimea cumulativă totală și înmulțind cu 100 $\left(\frac{\text{coloana 3}}{355}100\right)$. Curba de distribuție se obține reprezentînd coloana 4 (tabela 11) față de coloana 5 înmulțită cu $Q$;

— se calculează numărul de particule înmulțite cu $Q$ (coloana 6) pentru fiecare unitate volumetrică prin împărțirea lui $H_i$ (coloana 2) cu $A_i$ (coloana 5). Suma acestei coloane este $\Sigma N_i Q$ și folosește la calcularea lungimii moleculare medii numerice $(\overline{A}_n)$;

— în coloana 7 a tabelei 11 se înseamnă rezultatul înmulțirii lui $H_i$ (coloana 2) cu $A_i$ (coloana 5). Suma acestei coloane $\Sigma H_i A_i = \Sigma M_i^2 N_i/Q$ servește la obținerea mediei în greutate a lungimii lanțului.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza datelor tabelei 11, putem calcula mediile în greutate și numerică a probei nefracționate, conform relațiilor

$$H_i = M_i N_i, \tag{4.59}$$

$$M_i = A_i Q, \tag{4.60}$$

$$\overline{A}_n = \frac{M_n}{Q} = \frac{1}{Q}\frac{\Sigma M_i N_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma \text{ coloana } 2}{\Sigma \text{ coloana } 6} = \frac{355}{0{,}238} = 1\,490 \text{ Å}, \tag{4.61}$$

$$\overline{A}_w = \frac{M_w}{Q} = \frac{1}{Q}\frac{\Sigma M_i^2 N_i}{\Sigma M_i N_i} = \frac{\Sigma \text{ coloana } 7}{\Sigma \text{ coloana } 2} = \frac{4\,214\,908}{355} = 11\,900 \text{ Å}. \tag{4.62}$$

Factorul $Q$ care apare în aceste relații, reprezintă numărul de unități monomere echivalente unei unități de lungime. El este folosit pentru convertirea mărimii medii a macromoleculei în media greutății moleculare.

*Tabela 11 [226]*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. fracțiunii | $H_i$ Înălțimea $M_i$ $N_i$ | Înălțimea cumulativă | Procent cumulativ | Lungimea lanțului Å $A_i = \frac{M_i}{Q}$ | Numărul particulelor $\frac{H_i}{A_i} = N_i Q$ | $H_i A_i = \frac{M_i^2 N_i}{Q}$ |
| 15 | 0 | 355 | 100 | 1 000 000 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 355 | 100 | 700 000 | 0 | 0 |
| 17 | 1 | 355 | 100 | 280 000 | 0,0000 | 280 000 |
| 18 | 8 | 354 | 99,7 | 110 000 | 0,0000 | 880 000 |
| 19 | 27 | 346 | 97,6 | 45 000 | 0,0006 | 1 210 000 |
| 20 | 51 | 319 | 89,9 | 17 060 | 0,003 | 870 000 |
| 21 | 73 | 268 | 75,5 | 7 000 | 0,01 | 511 000 |
| 22 | 85 | 195 | 55 | 3 600 | 0,024 | 310 000 |
| 23 | 58 | 110 | 31 | 2 000 | 0,029 | 116 000 |
| 24 | 30 | 52 | 14,7 | 1 050 | 0,03 | 30 000 |
| 25 | 12 | 22 | 6,2 | 560 | 0,022 | 6 000 |
| 26 | 5 | 10 | 2,8 | 300 | 0,015 | 1 500 |
| 27 | 2 | 5 | 1,4 | 140 | 0,015 | 280 |
| 28 | 2 | 3 | 9 | 53 | 0,04 | 106 |
| 29 | 1 | 1 | 3 | 22 | 0,05 | 22 |
| Total | 355 | | | | 0,238 | 4 214 908 |

0,238

Pe baza datelor tabelei 11, putem calcula mediile în greutate și numerică a probei nefracționate, conform relațiilor

$$H_i = M_i N_i, \tag{4.59}$$

$$M_i = A_i Q, \tag{4.60}$$

$$\overline{A}_n = \frac{M_n}{Q} = \frac{1}{Q}\frac{\Sigma M_i N_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma \text{ coloana } 2}{\Sigma \text{ coloana } 6} = \frac{355}{0{,}238} = 1\,490 \text{ Å}, \tag{4.61}$$

$$\overline{A}_w = \frac{M_w}{Q} = \frac{1}{Q}\frac{\Sigma M_i^2 N_i}{\Sigma M_i N_i} = \frac{\Sigma \text{ coloana } 7}{\Sigma \text{ coloana } 2} = \frac{4\,214\,908}{355} = 11\,900 \text{ Å}. \tag{4.62}$$

Factorul $Q$ care apare în aceste relații, reprezintă numărul de unități monomere echivalente unei unități de lungime. El este folosit pentru convertirea mărimii medii a macromoleculei în media greutății moleculare.

*Tabela 11 [226]*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. fracțiunii | $H_i$ Înălțimea $M_i N_i$ | Înălțimea cumulativă | Procent cumulativ | Lungimea lanțului Å $A_i = \frac{M_i}{Q}$ | Numărul particulelor $\frac{H_i}{A_i} = N_i Q$ | $H_i A_i = \frac{M_i^2 N_i}{Q}$ |
| 15 | 0 | 355 | 100 | 1 000 000 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 355 | 100 | 700 000 | 0 | 0 |
| 17 | 1 | 355 | 100 | 280 000 | 0,0000 | 280 000 |
| 18 | 8 | 354 | 99,7 | 110 000 | 0,0000 | 880 000 |
| 19 | 27 | 346 | 97,6 | 45 000 | 0,0006 | 1 210 000 |
| 20 | 51 | 319 | 89,9 | 17 060 | 0,003 | 870 000 |
| 21 | 73 | 268 | 75,5 | 7 000 | 0,01 | 511 000 |
| 22 | 85 | 195 | 55 | 3 600 | 0,024 | 310 000 |
| 23 | 58 | 110 | 31 | 2 000 | 0,029 | 116 000 |
| 24 | 30 | 52 | 14,7 | 1 050 | 0,03 | 30 000 |
| 25 | 12 | 22 | 6,2 | 560 | 0,022 | 6 000 |
| 26 | 5 | 10 | 2,8 | 300 | 0,015 | 1 500 |
| 27 | 2 | 5 | 1,4 | 140 | 0,015 | 280 |
| 28 | 2 | 3 | 9 | 53 | 0,04 | 106 |
| 29 | 1 | 1 | 3 | 22 | 0,05 | 22 |
| Total | 355 | | | | 0,238 | 4 214 908 |

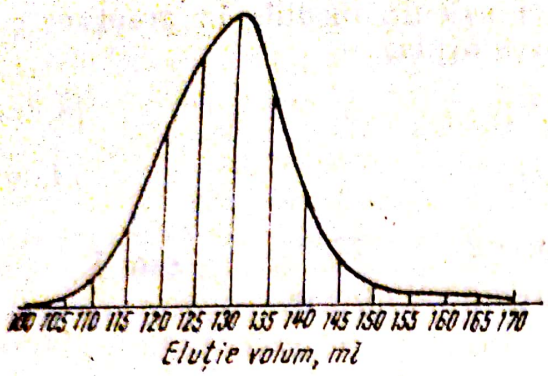



Fig. 4.16. — Împărțirea cromatogramei în segmente pentru calcularea $\overline{M}_n$ și $\overline{M}_w$ ale probei nefracționate [87].

În ultimul timp, întreprinderea „Waters" din S.U.A. a construit, în scopuri comerciale, instalații analitice și preparative complet automatizate pentru fracționarea polimerilor prin această metodă.

Cromatograful Waters Model 200 permite fracționarea unei probe de 1 mg sub formă de soluție cu concentrația de 0,125—0,25 g%. Solventul, pompat din rezervor prin degazor (fig. 4.17), trece printr-un filtru și ajunge în camera de amestecare, unde se realizează omogenizarea lichidului. După camera de amestecare, fluxul de solvent este împărțit în două circuite: primul de referință și al doilea pentru eluția coloanelor. Înainte de a pătrunde în coloană, solventul întîlnește instalația de introducere a probei. Prin intermediul acesteia, în funcție de distribuția presupusă a

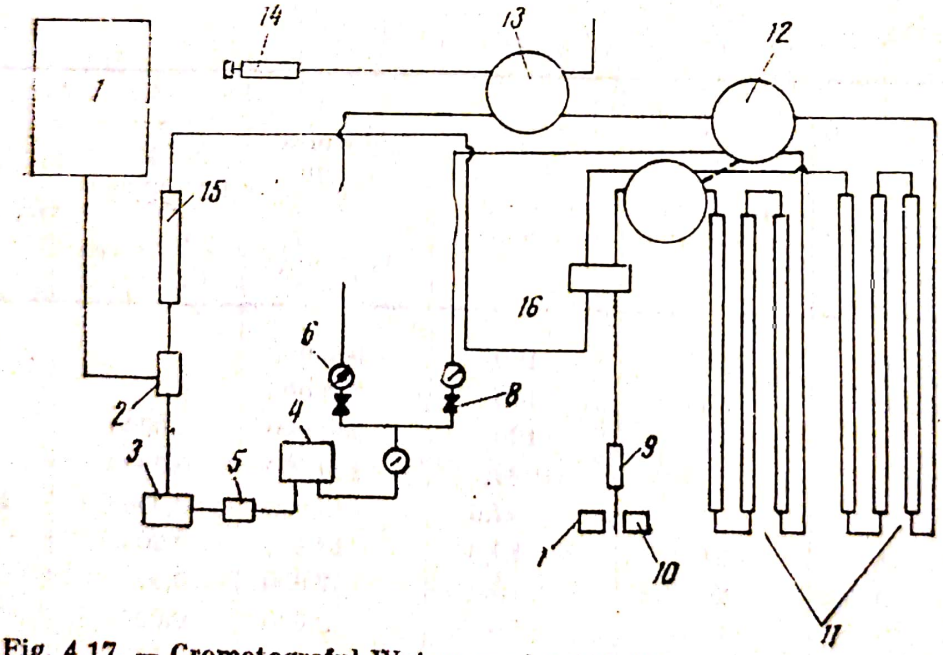



Fig. 4.17. — Cromatograful Waters model 200. Diagrama de curgere.
1 — Rezervor; 2 — degazor de solvent; 3 — pompă; 4 — cameră de amestecare; 5 — filtru; 6 — manometru; 7 — sursă de lumină; 8 — robinete pentru controlul curgerii; 9 — sifon; 10 — detector; 11 — coloane; 12 — robinet pentru schimbarea coloanelor; 13 — robinet pentru introducerea probei; 14 — seringă; 15 — vas tampon; 16 — distribuitor [87].

probei, poate fi utilizat unul din cele două seturi de coloane care diferă prin permeabilitatea gelului. Pentru introducerea probei, robinetul cu

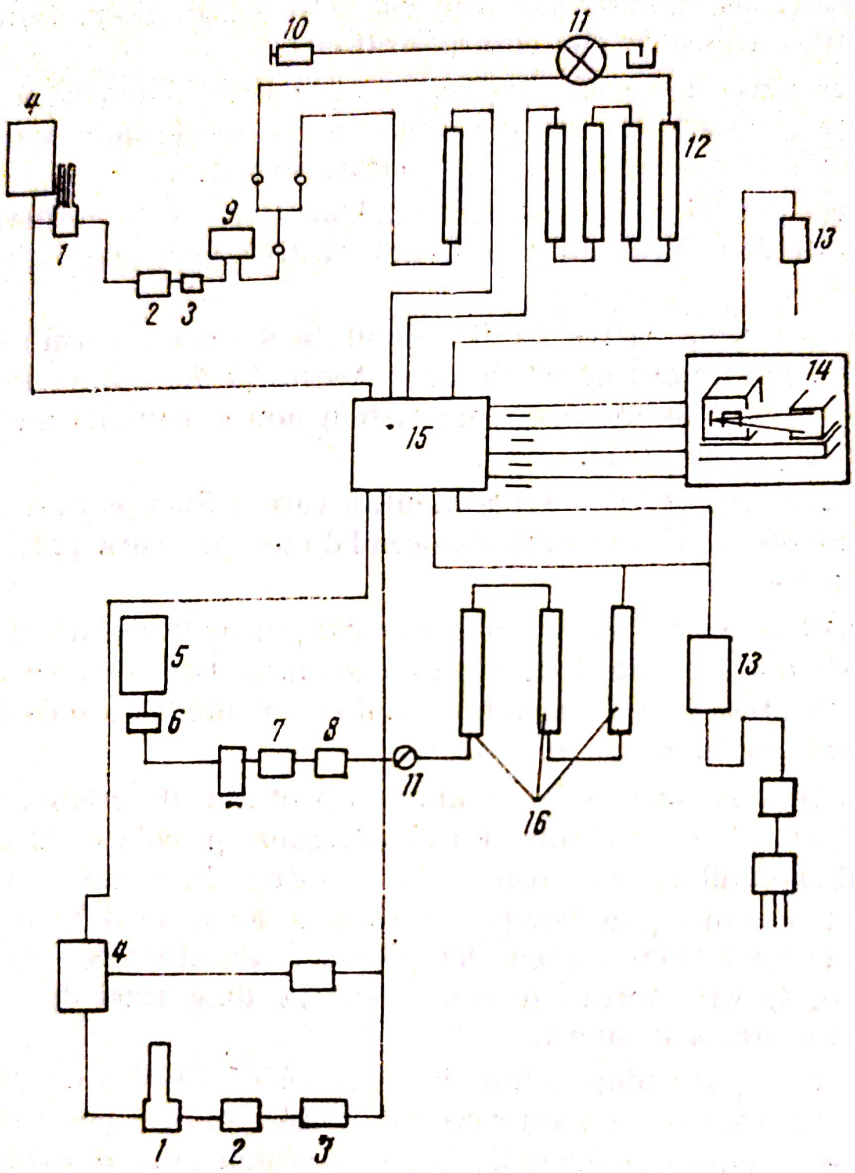



**Fig. 4.18. — Cromatograful Waters Model „Ana-Prep". Diagrama de curgere.**

*1* — Degazor; *2* — pompă; *3* — filtru; *4* — rezervor pentru probă; *5* — rezervor solvent; *6* — detector fotoelectric; *7* — piston de injecție; *8* — filtru; *9* — cameră de amestecare; *10* — seringă; *11* — robinet pentru introducerea probei; *12* — coloane analitice; *13* — sifon; *14* — refractometru; *15* — distribuitor; *16* — coloane preparative [87].

Scanned with OKEN Scanner

mai multe căi (fig. 4.15) este rotit cu 90°. La ieșirea din coloană, eluantul este colectat într-un sifon care, atunci cînd conține 5 ml, declanșează un semnal electric ce determină, prin refractometrul diferențial, înscrierea pe diagramă a concentrației corespunzătoare.

Cromatograful Waters preparativ „Ana-Prep", desemnat să realizeze fracționarea preparativă, conține două cromatografe în aceeași instalație, avînd posibilitatea să efectueze și separări analitice.

Partea analitică a aparatului „Ana-Prep" este formată dintr-un aparat Model 200, legat de partea preparativă prin instalația arătată în figura 4.18.

Coloanele preparative au diametrul de 6,5 cm și permit fracționarea a 40 g polimer în timp de 24 de ore. Aceste performanțe sînt realizabile numai atunci cînd se utilizează un sistem nou și complet automatizat de introducere a probei [227].

Analiza parametrilor experimentali care influențează direct aspectul cromatogramelor se ocupă în mod special de temperatura [228] și mărimea probei [229] — [235].

Efectul temperaturii și al concentrației asupra formei curbelor de eluție constituie încă un domeniu de cercetare. Cert este că dimensiunile porilor și mărimea volumului interstițial se vor modifica o dată cu variația temperaturii de lucru a instalației.

Influența concentrației asupra aspectului diagramei de eluție a constituit scopul cercetărilor lui Rodriguez și colab. [230]. În cazul polidimetilsiloxanilor, s-a constatat, pentru fracțiunile monodisperse, independența formei și a poziției curbei de eluție față de concentrația și mărimea probei. Constatarea își pierde valabilitatea pentru probele polidisperse, la care forma și chiar poziția diagramei de eluție depind de cantitatea luată în lucru.

Din cele spuse pînă acum se constată că CGP a devenit o tehnică extrem de utilizată în caracterizarea polidispersiei polimerilor. Pentru viitor, această tehnică are nevoie de perfecționări, dintre care menționăm:

— obținerea gelurilor rezistente, capabile să lucreze în diferiți solvenți, avînd în vedere posibilitatea de a aplica CGP la polimerii greu solubili (polimeri cu fluor);

— perfecționarea aparaturii electronice spre a se putea cupla un integrator electronic și un calculator digital și obține direct rezultatele gata interpretate;

— dezvoltarea la scară semiindustrială a procedeelor preparative. În acest caz, principala greutate este de a menține o curgere uniformă pe întreaga secțiune a coloanei.

Scanned with OKEN Scanner

# ANEXĂ

**Fracționarea compușilor macromoleculari prin ggp***

| Denumirea polimerului | Referințe |
|---|---|
| Polietilenă | [235], [236] |
| Poliolefine cu greutate moleculară mică | [250] |
| Polistiren | [237], [251] |
| Polibutadienă | [238]—[240] |
| Poliacrilonitril | [241], [247] |
| Polioximetilenglicol | [242] |
| Polimetilmetacrilat | [243] |
| Polivinilpirolidonă | [246] |
| Celuloză | [244], [245] |
| Proteine | [248] |
| α-Cheratoză | [249] |

* Referințele citate în text nu au mai fost reluate.



Scanned with OKEN Scanner

## BIBLIOGRAFIE


1. E. Ungerer, Kolloid Z., **36**, 228 (1925).
2. G. Wiegner, J. Soc. Chem. Ind. (Londra), **50**, 565 (1951).
3. N. Cernescu, Disertație 661, Eidgenoess Tech. Hochschule Zürich, 1933.
4. J. Claesson și S. Claesson, Arkiv Kemi Mineral. Geol., **19 A**, 1 (1944); Phys. Rev., **73**, 1221 (1948).
5. S. Claesson, Arkiv Kemi Mineral. Geol., **26 A**, 1 (1950).
6. H. Deuel, J. Solms și L. Anyas-Weisz, Helv. Chim. Acta, **33**, 2171 (1950).
7. H. Deuel și H. Neukom, Adv. Chem. Soc., **11**, 51 (1954).
8. G. H. Lathe și C. R. J. Ruthven, Biochem. J., **62**, 665 (1956).
9. A. W. Phillips și P. A. Gibbs, Biochem. J., **81**, 551 (1961).
10. W. Bjork și J. Porath, Acta Chem. Scand., **13**, 1256 (1959).
11. B. Gelotte și A. B. Krauz, Acta Chem. Scand., **13**, 2127 (1959).
12. N. R. Ringertz, Acta Chem. Scand., **14**, 312 (1960).
13. G. Lundblad, Acta Chem. Scand., **15**, 212 (1961).
14. B. Von Hofsten și R. Karlson, Acta Chem. Scand., **15**, 1791 (1961).
15. R. Grasbeck și R. Karlson, Acta Chem. Scand., **16**, 782 (1962).
16. B. G. Johansson și L. Rymo, Acta Chem. Scand., **18**, 217 (1964).
17. G. Guidotti, R. J. Hill și W. Konigsberg, J. Biol. Chem., **237**, 2184 (1962).
18. H. Rassmusen și L. C. Craig, J. Biol. Chem., **236**, 759 (1961).
19. C. B. Anfinsen și E. Haber, J. Biol. Chem., **236**, 1361 (1961).
20. B. N. Ames, R. G. Martin și B. G. Garry, J. Biol. Chem., **236**, 2019 (1961).
21. R. F. Hill și W. Konigsberg, J. Biol. Chem., **235**, PC 21 (1960).
22. F. A. Thoma și D. E. Koshland, J. Biol. Chem., **235**, 2511 (1960).
23. C. Lapresle și T. Webb, Biochem. J., **84**, 455 (1962).
24. E. Gross și B. Witkop, J. Biol. Chem., **237**, 1856 (1962).
25. J. R. Sherman și J. Adler, J. Biol. Chem., **238**, 873 (1963).
26. K. C. Robbins și L. Summaria, J. Biol. Chem., **238**, 952 (1963).
27. J. E. Coleman și B. L. Vallee, J. Biol. Chem., **237**, 3430 (1962).
28. E. M. Press și R. R. Porter, Biochem. J., **83**, 172 (1962).
29. G. R. Shepherd și D. F. Petersen, J. Chromatog.,**9**, 445 (1962).
30. W. V. Epstein și M. Tan, J. Chromatog., **6**, 258 (1961).
31. D. J. Winzor și H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., **68**, 338 (1968).
32. D. J. Whitaker, Analyt. Chem., **35**, 1950 (1963).
33. C. Bengtsson, L. A. Hanson și B. G. Johansson, Acta Chem. Scand., **16**, 127 (1962).
34. B. Lindquist, Acta Chem. Scand., **16**, 1794 (1962).
35. P. B. Hamilton, Analyt. Chem., **30**, 914 (1958).
36. P. B. Hamilton, Analyt. Chem., **32**, 1779 (1960).
37. P. L. M. Synge și M. A. Youngson, Biochem. J., **78**, 31 P (1961).
38. E. Thureborn, Nature, **197**, 1301 (1963).
39. H. Rinderknercht, Nature, **193**, 167 (1962).
40. P. Andrews, Nature, **196**, 36 (1962).
41. J. B. Woof, Nature, **195**, 184 (1962).


Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 5

# ALTE METODE DE FRACȚIONARE A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Dorința de continuă perfecționare a metodelor de fracționare a generat tendința de utilizare a unor principii noi de separare. Metodele astfel realizate sînt la fel de eficiente ca și celelalte procedee de fracționare, însă caracterul exclusiv analitic, aparatura complicată și costisitoare și compatibilitatea cu un domeniu restrîns al greutății moleculare au făcut ca ele să fie mai puțin utilizate și aproape întotdeauna în lucrări cu caracter de cercetare.

În dorința de a întregi conținutul lucrării, capitolul cuprinde o serie de metode mai puțin importante pentru practica experimentală; în consecință, expunerea are mai mult caracter informativ, reținînd lucrările mai reprezentative.

**Fracționarea compușilor macromoleculari în cîmp ultracentrifugal.** Svedberg a folosit primul ultracentrifuga în cercetările chimice cu scopul obținerii de informații asupra structurii și proprietăților materiei [1]. Talentul și marea abilitate a activității lui de pionierat nu au putut însă înlătura complicațiile teoretice și experimentale care au apărut prin folosirea curentă în chimie a acestui aparat.

Utilizarea cîmpului ultracentrifugal ca mijloc de cercetare a proprietăților intime ale materiei se datorește exclusiv progresului în tehnica aparaturii științifice. Posibilitatea construirii ultracentrifugelor capabile să dezvolte o forță centrifugală mai mare de 100 000 de ori decît gravitatea a transformat acest instrument într-un mijloc de investigare și caracterizare a materiei.

Experimental, ținînd seama de intensitatea cîmpului, metoda ultracentrifugării prezintă două procedee importante: viteza și echilibrul de sedimentare. Deoarece primul procedeu este utilizat în special pentru determinarea distribuției greutății moleculare în polimeri, în acest capitol vom expune principiile și etapele importante ale realizării experimentale a acestei metode.

Sub influența acestui cîmp, în soluțiile compușilor macromoleculari are loc un proces de sedimentare care determină transportul selectiv al speciilor moleculare care formează polimerul dizolvat.

Termodinamica proceselor ireversibile a permis stabilirea bazelor teoretice ale metodei; prin aceasta rezultatele obținute au constituit un izvor important de informații referitoare la structura materiei.

Scanned with OKEN Scanner

Succesul metodei în biochimie și în special la studiul proteinelor a făcut să se creadă că domeniul de aplicare a ultracentrifugei se va putea lărgi cu ușurință și la alte categorii de substanțe. Drept urmare, folosirea acestui aparat în condiții experimentale nepotrivite a cauzat obținerea unor rezultate eronate.

Chimiștii interesați de caracterizarea polimerilor sintetici au privit cu neîncredere valabilitatea absolută și generală a informațiilor obținute prin ultracentrifugare; în acest sens ei au semnalat influența concentrației asupra valorii coeficientului de sedimentare și au justificat, pe considerente termodinamice, succesul dobîndit de această metodă în domeniul proteinelor globulare. Sistemul real proteină—solvent este foarte apropiat de starea ideală și, drept urmare, influența factorilor experimentali asupra rezultatelor este mult diminuată.

Datorită abaterilor de la starea ideală a soluțiilor de polimeri, posibilitatea de folosire a ultracentrifugei în acest domeniu a fost privită cu scepticism și condiționată de aplicarea ei în condiții $\theta$.

*Determinarea polidispersiei polimerilor prin metoda vitezei de sedimentare.* Datele experimentale furnizate de ultracentrifugă nu reprezintă direct mărimile care caracterizează distribuția greutății moleculare a compușilor macromoleculari. Gradientul concentrației care apare în funcție de distanța de la rotor, temperatura $T$, viteza unghiulară $\omega$ și timpul $t$ sînt parametrii experimentali pe baza cărora trebuie să stabilim curba de distribuție a produsului cercetat. La aceasta se adaugă faptul că gradientul concentrației raportat la distanța de la rotor $dc/dr$ se determină indirect prin variația corespunzătoare a indicelui de refracție $dn/dc$.

Conform principiilor termodinamicei proceselor ireversibile, dacă starea sistemului studiat nu este mult deosebită de starea de echilibru, putem exprima printr-o relație liniară față de forța $X_k$ transportul $J_i$ al componentului $i$ în celula ultracentrifugală

$$J_i = L_{ik} X_k, \tag{5.1}$$

unde $L_{ik}$, denumit coeficient fenomenologic, este, ca și variabilele termodinamice, o funcție de $T$, $P$ și de compoziție însă independent de $X_k$ atît timp cît forța este mică. Transportul materiei, determinat de cîmpul ultracentrifugal, este studiat într-un sistem de coordonate impus de forma celulei — un sector tronconic dintr-un cilindru. Dimensiunile caracteristice ale celulei sînt: $h$ înălțimea celulei paralelă cu axa de rotație; $\varphi$ unghiul sectorului; $A$ suprafața cilindrică paralelă cu $h$ și determinată de unghiul $\varphi$.

$$A = \varphi hr. \tag{5.2}$$

Volumul sectorului se obține din ecuația

$$V = 1/2\ \varphi hr^2. \tag{5.3}$$

Din relațiile (5.2) și (5.3) rezultă

$$\frac{dV}{dr} = \varphi h r. \tag{5.4}$$

Considerînd un element de volum din celula ultracentrifugală, este important să determinăm cantitatea din specia $i$ aflată în elementul de volum considerat. Pe baza relațiilor anterioare, obținem

$$(AJ_i)_{r_1} - (AJ_i)_{r_2} = \frac{g_i}{t}, \tag{5.5}$$

în care $J_i = c_i v_i$, $v_i$ este viteza de deplasare a componentului $i$ măsurată în cm/s, $c_i$ concentrația componentului $i$ măsurată în g/cm$^3$, $r_1$ și $r_2$ două secțiuni în celula centrifugală situate la distanțe diferite față de rotor.

Cantitatea din componentul $i$ existentă în unitatea de volum considerată va fi

$$g_i = \int_{r_1}^{r_2} c_i \, dV = \varphi h \int_{r_1}^{r_2} r c_i \, dr. \tag{5.6}$$

Din relațiile (5.5) și (5.6) rezultă

$$(rJ_i)_{r_1} - (rJ_i)_{r_2} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{r_1}^{r_2} r c_i \, dr, \tag{5.7}$$

care diferențiată față de $r$ la $t$ constant conduce la relația

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) = -\frac{1}{r}\left[\frac{(rJ_i)}{r}\right]_t. \tag{5.8}$$

Datorită cîmpului ultracentrifugal, procesul de sedimentare produce transportul solvitului în celulă astfel ca volumul cuprins între două secțiuni ale celulei să fie caracterizat de variația continuă a compoziției lichidului conținut. Diferența dintre cantitatea din specia $i$ care intră în volumul considerat și cea care părăsește acest volum determină mărimea $g_i$ care caracterizează variația frecvenței componentului $i$ în funcție de distanța de la rotor a secțiunii celulei.

Relația (5.8) reprezintă ecuația de continuitate în termodinamica proceselor ireversibile sau principiul conservării masei componentului $i$. Relația este valabilă numai pentru acele fenomene în care nu intervin reacții chimice.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cîmpului ultracentrifugal forța $X_k$ este compusă din

$$X_k = -\frac{\partial \Phi_k}{\partial r} - \frac{\partial \mu_k}{\partial r}, \tag{5.9}$$

unde $\Phi_k$ este potențialul centrifugal iar $\mu_k$ reprezintă potențialul chimic. Prin calcul se poate arăta că

$$\Phi_k = -\omega^2 r, \tag{5.10}$$

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial r} = \sum \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}\frac{\partial c_j}{\partial r} + \frac{\partial \mu_k}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial r}. \tag{5.11}$$

Dacă sistemul este incompresibil $\partial \mu_k/\partial P = \overline{V}_k$ (volumul parțial specific al speciei $i$) și $\partial P/\partial r = \rho\omega^2 r$ în care $\rho$ este densitatea soluției. Substituind aceste relații în (5.9), obținem

$$X_k = (1 - \overline{V}_k \rho)\,\omega^2 r - \sum \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}\frac{\partial c_j}{\partial r}, \tag{5.12}$$

Introducînd (5.12) în (5.1), se determină valoarea curgerii $J_i$ a componentului $i$, conform relației

$$J_i = \sum_k L_{ik}(1 - \overline{V}_k \rho)\,\omega^2 r - \sum_i \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}\frac{\partial c_j}{\partial r}, \tag{5.13}$$

care, după efectuarea următoarelor substituții

$$S_i = \frac{1}{c_i}\sum_{k=1}^{q} L_{ik}(1 - \overline{V}_k \rho) \qquad (i = 1, \ldots, q), \tag{5.14}$$

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^{q} L_{ik}\,\mu_{kj} \qquad (i, j = 1, \ldots, q), \tag{5.15}$$

devine

$$J_i = S_i c_i \omega^2 r - \sum_{j=1}^{q} D_{ij}\frac{\partial c_j}{\partial r} \qquad (i = 1, \ldots, q), \tag{5.16}$$

în care

$$\mu_{kj} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}\right)_{T,P,c}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Relația (5.16) exprimă curgerea într-un sistem multicomponent. Dacă sistemul are numai doi componenți, relația (5.16) se simplifică, devenind

$$J_i = c_i S_i \omega^2 r - D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)_t , \tag{5.17}$$

stabilită de Lamm [2] în 1929.

Simbolurile din relațiile de mai sus au următoarele sensuri:

$S_i$ coeficientul de sedimentare a componentului $i$,

$D_i$ coeficientul de difuzie a componentului $i$.

Relația (5.16) definește cauza care determină procesul de transport în celula ultracentrifugală și reprezintă însumarea efectului forței centrifuge și a difuziei. După calcule, pe baza relației (5.17), se poate determina greutatea moleculară a solvitului $M_1$ din egalitatea:

$$M_1 = \frac{RTS_1\left(1 + \frac{c_1 \ln y_1}{\partial c_1}\right)}{D(1 - V_1\rho)}, \tag{5.18}$$

în care $y_1$ este coeficientul de activitate [3].

În practica experimentală, relația (5.8) se folosește sub o formă mai generală

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{r\partial r}\left(Dr\frac{\partial c}{\partial r} - S\omega^2 r^2 c\right). \tag{5.19}$$

Scopul determinărilor în ultracentrifugă, ținînd seama de subiectul acestei lucrări, este determinarea coeficientului de sedimentare, a distribuției lui și corelarea acesteia cu distribuția de masă a probei cercetate. Această succesiune de transformări este posibilă prin rezolvarea ecuației (5.17). Presupunînd absența fenomenelor de difuzie, relația (5.19) devine

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{r\partial r}(S\omega^2 r^2 c), \tag{5.20}$$

care prin integrare conduce la:

$$r = r_0 \exp(\omega^2 St). \tag{5.21}$$

Reprezentînd $r$ față de $t$, obținem o linie dreaptă cu panta $\omega^2 t$, prin care se determină $S$. Forma diagramei $r$ față de $t$ nu este perfect liniară datorită efectului concentrației și difuziei asupra coeficientului de sedimen-

Scanned with OKEN Scanner

tare. Rezolvarea ecuației lui Lamm bazată pe ipoteza absenței fenomenului de difuzie a fost realizată de Faxen [4], care ulterior și-a completat raționamentele introducînd în calcule influența difuziei și concentrației asupra coeficientului de sedimentare.

Variația valorii lui $S$ în funcție de concentrație se exprimă prin relația (5.22), în care $S_0$ este valoarea coeficientului de sedimentare la diluție infinită, iar $k$ o constantă pozitivă, caracteristică pentru fiecare sistem P — S

$$S = \frac{S_0}{1 + kc}. \tag{5.22}$$

Lărgirea limitei de sedimentare cauzată de difuzie determină în diagrama $\partial c/\partial r$ apariția unei curbe gaussiene. Raportul suprafeței $A$, cuprinsă între această curbă și abscisă, față de înălțimea maximă $H$, permite stabilirea unei relații (5.23), din care se determină valoarea coeficientului de difuzie $D$

$$\left(\frac{A}{H}\right)^2 = D\left[\frac{2\pi}{S\omega^2}\left(e^{2\omega^2 St} - 1\right)\right] \tag{5.23}$$

în care

$$A = \int \frac{dc}{dr}\, dr \quad \text{și} \quad H = \int \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{max}.$$

Reprezentarea lui $(A/H)^2$ față de $(2\pi/S\omega^2)(e^{2\omega^2 St} - 1)$ într-un domeniu de timp în care $2\omega^2 St$ este mic, formează o dreaptă cu panta $D$. În acest caz, relația (5.23) devine

$$\left(\frac{A}{H}\right)^2 = 4\pi Dt. \tag{5.24}$$

Important pentru noi este să apreciem sensibilitatea metodei față de eterogenitatea greutății moleculare a probei cercetate. În acest scop este necesar să determinăm funcția de distribuție a coeficientului de sedimentare care să cuprindă valorile corespunzătoare fiecărei specii moleculare conținute în polimerul cercetat.

Lărgirea limitei de separare solvent-soluție este cauzată, în cazul polimerilor polidisperși, de suprapunerea influențelor difuziei, concentrației și neomogenității greutății moleculare. Corelarea distribuției valorilor coeficientului de sedimentare cu caracteristicile probei necesită analiza separată a efectului fiecărui factor. Convertirea distribuției coeficientului de sedimentare în distribuție de masă se realizează prin două metode: măsurarea valorii raportului $dB/dr$ [5] și analiza picului de sedimentare [6].

Scanned with OKEN Scanner

Prima metodă, aplicată în special la macromoleculele care în soluție au configurație de ghem, constă din determinarea lui $B$ — lărgimea curbei experimentale de sedimentare —, care apoi este reprezentată față de poziția $r$ a picului acestei curbe. Mărimea $B$ se definește prin relația:

$$B = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dc}{dr} dr}{\left(\frac{dc}{dr}\right)_{max}}, \tag{5.25}$$

în care $c$ este concentrația polimerului la timpul $t$ și distanța $r$ față de rotor. Reprezentarea formează o dreaptă a cărei pantă, pentru mai multe concentrații, este extrapolată la diluție infinită. Valoarea dată la intersecția cu abscisa reprezintă o măsură a neomogenității greutății moleculare a probei cercetate. Eriksson [7] completează metoda, considerînd influența difuziei asupra rezultatelor obținute. Prin aceasta, cu toate că exactitatea metodei este majorată, curba de distribuție obținută nu prezintă suficiente amănunte pentru a descrie real polidispersia polimerului cercetat.

Metoda analizei picului de sedimentare transformă curba experimentală într-o funcție de frecvență a masei $g_{(s)}$, conform relației

$$g_{(s)} = \frac{dc}{ds} = \left(\frac{dc}{dr}\right)\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 r\omega^2 t, \tag{5.26}$$

în care $r_0$ este distanța de la rotor la menisc, iar $r$ reprezintă distanța între limita de separare și rotor.

Relația (5.26) este valabilă numai în cazul în care coeficientul de sedimentare a fiecărei specii este independent de concentrație, cu alte cuvinte lărgirea limitei de separare se datorește numai distribuției de masă și nu este influențată de difuzia macromoleculelor.

Baldwin și Williams [8] au stabilit pentru metoda analizei picului de sedimentare influența difuziei și au apreciat, prin calcule, ponderea ei în eroarea conținută de rezultatele experimentale. Pentru a separa efectul concentrației de cel al difuziei, autorii amintiți efectuează sedimentarea unor soluții cu concentrație foarte mică. În acest caz, al doilea moment al curbei de distribuție a coeficientului de sedimentare este egal cu suma momentelor curbelor de sedimentare „pură" (fără difuzie) și de difuzie „pură" (fără sedimentare). Matematic considerațiile de mai sus se pot exprima astfel:

$$\sigma^2_{total} = \sigma^2_{sed.} + \sigma^2_{dif.}, \tag{5.27}$$

în care $\sigma^2$ este pătratul deviației standard a curbei experimentale; $\sigma^2_{sed.}$ pătratul deviației standard a curbei ipotetice obținute prin sedimentare

pură; $\sigma^2_{dif.}$ pătratul deviației standard a unei curbe ipotetice obținute prin difuzie pură.

Conform relației lui Lamm [2]

$$\sigma^2_{dif.} = \frac{2Dt}{1 - \omega^2 St}, \tag{5.28}$$

$$\sigma^2_{sed.} = p^2 \omega^4 r_m^2 t^2, \tag{5.29}$$

în care $p^2$ reprezintă pătratul deviației standard a distribuției coeficientului de difuzie, iar $r_m$ este distanța de la centrul de rotație la primul moment al curbei gradientului de concentrație.

În celula ultracentrifugală concentrația fiecărei specii moleculare variază cu distanța de la axa de rotație [9] — [12] fapt care determină necesitatea extrapolării rezultatelor la diluție infinită.

Procesul de sedimentare suferă și influența altor factori pe lîngă cei deja amintiți. Dintre aceștia presiunea hidrostatică [13] și temperatura sînt cei mai importanți [14].

Pentru a transforma distribuția coeficientului de sedimentare în distribuția greutății moleculare, este necesar să stabilim o relație între $S$ și $M$ a solvitului cu ajutorul probelor standard monodisperse. În condiții θ, relația (5.30) reprezintă legătura dintre coeficientul de sedimentare și greutatea moleculară a solvitului

$$S = KM^{1/2}. \tag{5.30}$$

Această egalitate permite stabilirea fracțiunii în greutate corespunzătoare fiecărei specii moleculare conținute de proba cercetată.

Stadiul actual al cercetărilor în acest domeniu permite presupunerea că, într-un viitor apropiat, datorită ultracentrifugei, vom avea la dispoziție o metodă exactă de determinare a polidispersiei polimerilor.

**Fracționarea compușilor macromoleculari prin cristalizare.** Separarea speciilor moleculare prin cristalizare se deosebește de celelalte metode de fracționare prin structura cristalină a fazei concentrate. La separarea fazelor în soluția unui polimer cristalin, trecerea speciilor moleculare dintr-o fază într-alta este influențată atît de greutatea moleculară, cît și de gradul de cirstalinitate a probei. Natura statistică a fenomenului de cristalizare a polimerilor determină ca separarea de fază în procesul de fracționare să constituie efectul cumulat al influenței mai multor factori care în totalitate constituie un parametru complex și greu de determinat experimental.

Polidispersia greutății moleculare, caracteristică marii majorități a polimerilor, determină la separarea de fază existența unui proces selectiv

Scanned with OKEN Scanner

de distribuție a speciilor în funcție de lungimea lanțului. Dizolvarea, cristalizarea și topirea sînt puternic influențate de variația greutății moleculare a polimerilor [15] și, în consecință, au devenit principii de fracționare. Generalizarea teoretică a influenței greutății moleculare asupra comportării polimerilor în timpul transformărilor fizice a fost stabilită numai pentru solubilitate, celelalte fenomene amintite fiind considerate independente de polidispersia polimerilor. Ca și metodele bazate pe solubilitate, fracționarea polimerilor prin cristalizare trebuie privită ca un proces echilibrat în care potențialul chimic al fiecărei specii moleculare are aceeași valoare atît în soluție, cît și în faza cristalină. Pe baza considerentelor termodinamice obișnuite este ușor să deducem condițiile de solubilitate a unei specii moleculare în funcție de greutatea ei moleculară. Caracterul dual al structurii polimerilor majorează complexitatea problemei, deoarece faza solidă conține în echilibru porțiuni cristaline continuate de zone amorfe; raportul și întinderea lor depind direct de natura chimică a polimerului. Referindu-ne la solubilitatea unui polimer cristalin, nu putem neglija capacitatea de umflare a fazei amorfe și va trebui să ținem seama și de cantitatea de solvent care participă la acest proces. Pe baza studiilor de morfologie a polimerilor se poate afirma că formarea cristalelor dintr-o soluție diluată de polimer poate fi aproximată prin existența a două faze: soluția și cristalul. Interpretările teoretice neglijează lanțurile „ancorate" la suprafața cristalului și influența lor asupra stării sistemului.

Solubilitatea cristalelor este influențată de doi factori: greutatea moleculară a polimerului și raportul dintre suprafața și volumul cristalului. Primul factor conține influența polidispersiei, iar al doilea dependența de lungimea elementului de bază din structura cristalină a polimerului considerat. În sistemul polimer cristalin—S—temperatură, dimensiunea celulei elementare se modifică, fiind un parametru dependent de timp și de viteza de încălzire. Drept urmare, caracterizarea soluției trebuie făcută într-un timp suficient de lung, necesar pentru stabilizarea structurii cristaline. În aceste condiții vom putea presupune sistemul în stare cvasistaționară.

Într-un sistem multicomponent deosebim două cazuri-limită ale fracționării prin cristalizare:

1) separarea completă a macromoleculelor după greutatea lor moleculară și formarea unor edificii moleculare separate și

2) cristalul format este un amestec a cărui compoziție se supune legilor de probabilitate depinzînd direct de polidispersia polimerului cercetat.

Comparativ, cazul doi [16], [17] este mai puțin probabil, fapt dovedit de fracționările prin cristalizare [18], [19], însă starea reală cea mai probabilă se situează între cele două limite amintite. În consecință,

la echilibru, ecuația (5.31) va descrie distribuția speciilor între cele două faze

$$\frac{V_P^L}{V_P^S} = Be^{AP}, \tag{5.31}$$

în care $A = \frac{\overline{V}_u}{\overline{V}_1}(1-\chi_1) + \frac{H_u}{R}\left(\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{cq}{1}\right)/RT$

$$B = e^{\left\{\left(\frac{a+b}{T_m^0}\right)\left(\frac{H_u}{H}\right) - 1\right\}},$$

unde $H_u$ este căldura de topire a unității care se repetă în lanțul polimer, $V_u$ și $V_1$ volumele molare ale unității care se repetă în lanțul polimer și, respectiv, ale solventului, $q$ lucrul mecanic necesar pentru formarea unui mol de cristal, $\chi_1$ coeficientul de interacțiune, $a$, $b$ constante care depind de căldura și entropia de fuziune a unității structurale, $T_m^0 = \Delta H_u/\Delta S_u$; $\Delta S_u$ entropia de fuziune a unității structurale.

Relația (5.31) definește distribuția speciilor moleculare între cele două faze (cristal-soluție) și pe baza ei vom putea determina fracțiunea din specia $P$, $f_P^L$, aflată în soluție, conform relației :

$$f_P^L = \frac{\overline{\varphi}_L V_P^L}{\overline{\varphi}_L V_P^L + \overline{\varphi}_S V_P^S} = \frac{QBe^{AP}}{1+QBe^{AP}} = \frac{1}{1+\left(\frac{1}{QB}\right)e^{-AP}}, \tag{5.32}$$

în care $Q = \frac{\overline{\varphi}_L}{\overline{\varphi}_S}$, $V_P^S$ și $V_P^L$ sînt fracțiunile de volum ale speciei $P$ în faza solidă și respectiv în cea lichidă, iar $\overline{\varphi}_S$ și $\overline{\varphi}_L$ volumele totale ale fazei solide și respectiv ale celei lichide.

Repartiția fiecărei specii între cele două faze va avea loc conform relației :

$$F_{(P)} = \frac{f_{(P)}}{1-\left(\frac{1}{QB}\right)e^{-AP}}, \tag{5.33}$$

în care $F_{(P)}$ este fracțiunea din specia $P$ în soluție exprimată prin cantitatea de polimer separată în această fază, iar $f_{(P)}$ cantitatea totală de polimer care se află sub formă de specie $P$.

Reprezentînd $f_P^L$ față de $P$ se obțin o serie de curbe din care, pentru valoarea $f_P^L = 1/2$, se deduce eficiența $E$ a fracționării. Din calcule se ajunge la concluzia că eficiența fracționării este independentă de greutatea moleculară a probei, valoarea ei fiind determinată de factorii $A$ și $B$.

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere fizic, $B$ conține dependența de greutatea moleculară a temperaturii de topire. Factorul $Q$ apare din condițiile experimentale și asigură, din punct de vedere practic, eficiența fracționării ; cu alte cuvinte pentru valori mari ale lui $Q$ corespund fracțiuni bine definite, caracterizate de polidispersie restrînsă.

**Fracționarea prin termodifuzie.** După studiile asupra termodifuziei în soluțiile polimerilor efectuate de Debye și Bueche [20] au apărut o serie de lucrări care au semnalat efectul de fracționare după greutatea moleculară [21] — [23] și fenomenul de inversiune [24].

Teoretic, interpretarea separării speciilor moleculare prin termodifuzie în celule sau coloane nu este definitiv stabilită și încercările în acest sens ale lui Emery [25] nu pot descrie în întregime fenomenul de fracționare.

Referindu-se în special la fracționarea în coloane, Taylor [26] deosebește două efecte care apar cînd o soluție de polimer este supusă procesului de termodifuzie. În primul rînd are loc o separare a polimerului din soluție (efectul P — S) și, în al doilea rînd, se observă separarea polimerului după greutatea moleculară (efectul P — P).

Cele două efecte pot fi caracterizate prin ecuații hidrodinamice generale stabilite pentru curgerea laminară a unui fluid în stare de echilibru. Restrîngînd raționamentul la o coloană verticală cu secțiune circulară, umplută cu lichid și supusă unui gradient de temperatură radial, se pot calcula principalii parametri caracteristici, presupunînd absența fenomenului de difuzie liberă.

Realizarea experimentală a fracționării prin această metodă folosește mai multe procedee dintre care menționăm : procedeul în cascadă [23], extracția cu solvent [24], [27], [28] și procedeul adăugării treptate de solvent în partea inferioară a coloanei [19], [27].

În tabela 1 sînt prezentați polimerii fracționați prin termodifuzie.

*Tabela 1*

**Polimerii fracționați prin termodifuzie**

| Polimerul | Solventul | Referințe |
|---|---|---|
| Polistiren | toluen | [20], [23] |
| Polivinilpirolidonă | apă | [22], [23] |
| Polialcool vinilic | apă | [21] |
| Acid poliacrilic | apă | [21] |
| Policlorură de vinil | ciclohexanonă | [29] |
| Poliacrilonitril | dimetilformamidă | [30] |
| Triacetilceluloză | clorură de etil | [30] |
| Polimetilmetacrilat | toluen în acetonă | [31] |
| Polimetilmetacrilat | benzen | [32] |
| Polibutilmetacrilat | benzen | [24], [28] |
| Policloropren | benzen | [19], [27] |

Scanned with OKEN Scanner

**Metoda zonelor de topire.** În 1952, Pfann [33] a imaginat o nouă metodă pentru purificarea materialelor semiconductoare necesare tranzistorilor, care, datorită eficacității, a devenit în scurt timp singurul mijloc de realizare a purității necesare acestor produse. Datorită noului procedeu s-au eliminat impuritățile din germaniu pînă la un raport impuritate/produs = 1/1 bilion. Experimental, metoda se realizează prin topirea metalului urmată de solidificarea unei părți din el. Aceasta determină distribuirea impurităților între cele două faze într-un raport supraunitar. Prin repetarea operației se determină ca, în una din faze, puritatea produsului să îndeplinească cerințele procesului tehnologic.

Peaker și Robb [34] au aplicat această metodă la fracționarea polimerilor. Într-adevăr, dacă în acest mod este posibilă realizarea unei purificări înalte, putem presupune că procedeul va fi sensibil la schimbarea greutății moleculare. În consecință metoda zonelor de topire va dobîndi un nou domeniu de aplicare și anume fracționarea polimerilor.

Loconti și colab. [35], [36], studiind în sistemul polistiren—benzen factorii care condiționează eficiența acestei metode, au stabilit că distribuția speciilor între cele două faze are loc conform ecuației

$$C = KC_0(1-g), \qquad (5.34)$$

în care $C$ este concentrația polimerului în faza solidă în punctul în care o fracțiune $g$ din soluția inițială s-a solidificat, $C_0$ concentrația inițială a soluției, iar $K$ coeficient de distribuție.

Dependența lui $K$ de viteza de răcire ridică problema stabilirii mecanismului prin care are loc transportul macromoleculelor între cele două faze. Dacă migrarea are loc datorită diferenței de solubilitate, atunci la echilibru concentrația soluției va influența procesul de fracționare.

Un alt mecanism propus este termodifuzia la interfața solid-lichid. Deoarece între cele două faze există o diferență de temperatură, în condițiile de lucru reale speciile moleculare mai mari vor avea tendința să migreze spre suprafața mai rece.

Ultimul mecanism propus este reținerea mecanică sau adsorbția polimerului pe frontul cristalin crescător.

Mecanismele propuse urmăresc explicarea dependenței lui $K$ de viteza de răcire și a tendinței de acumulare a lanțurilor mai lungi în faza solidă.

**Osmodializa** [37]. Evoluția în timp a dializei soluțiilor de polimeri printr-o membrană osmotică permite aprecierea dependenței coeficientului de difuzie de greutatea moleculară a solvitului. Metoda este aplicabilă în domeniul greutăților moleculare cuprinse între 500 și 25 000.

Prin calcul se determină atît greutatea moleculară a fracțiunilor obținute, cît și aceea a probei inițiale. Utilitatea metodei constă în faptul

Scanned with OKEN Scanner

că permite analiza distribuției greutății moleculare într-un interval în care celelalte metode de fracționare prezintă o eficiență mică.

**Metoda „permeabilității osmotice"** [38], [39]. Analiza osmotică a soluțiilor diluate de polimeri, introduse într-un sistem format dintr-o celulă împărțită în două compartimente de o membrană, permite determinarea distribuției greutății moleculare a solvitului macromolecular. Cei doi componenți (solventul și solvitul), notați convențional cu 1 și 2, acționează asupra membranei determinînd umflarea și participarea ei la volumul total cu o fracțiune $\varphi_M$. Considerînd 1 cm³ de soluție în care s-au dizolvat $c_2$ grame substanță cu volumul specific $v_{sp.2}$, fracțiunea de volum a solvitului va fi $\varphi_2 = c_2 v_{sp.2}$ în soluție și $\varphi_2 (1 - \varphi_M)$ în membrană. După începerea procesului de osmoză, concentrația solvitului în cele două compartimente, despărțite prin membrana a cărei grosime este $h$, prezintă o diferență care exprimată în fracțiuni de volum este $\Delta\varphi_2$. Considerînd activitatea solvitului $\gamma_2 = \varphi_2 f_2$ și neglijînd procesele de adsorbție pe suprafața și în interiorul membranei, vom presupune că distribuția solvitului între soluție și spațiile goale ale membranei este aproximativ egală cu unitatea. Totuși natura și intensitatea fenomenului de difuzie se modifică o dată cu trecerea solvitului din soluție în membrană. Drept urmare se deosebesc $D_1$, $D_2$ și $D_{1M}$, $D_{2M}$ ca valori ale coeficientului de difuzie a solventului și solvitului în soluție și respectiv în membrană.

Transportul de material $J$ prin membrană în direcția $x$ a difuziei, perpendiculară pe membrană, este proporțional cu diferența activităților sau concentrațiilor în cele două compartimente

$$J = D_M f \frac{\partial \varphi}{\partial x} (1 - \varphi_M), \tag{5.35}$$

în care $D_M$ este constanta de difuzie.

În stare staționară $D_{2M} \ll D_2$ și $0 < D_{2M} \ll D_{1M}$. Din relația (5.35) rezultă : $p$ (presiunea hidrostatică) $= 0$ și $\Delta n_2 = -\Delta n_1$. În aceste condiții, transportul solvitului și solventului va fi dat de relațiile :

$$J_{2,p=0} = -D_{2M} \frac{\Delta\varphi_2}{h} (1 - \varphi_M) = -D_{2M} \frac{\Delta n_2}{h} (1 - \varphi_M) V_2 \tag{5.36}$$

și

$$J_{1,p=0} = -D_{1M} \frac{\Delta n_1}{h} (1 - \varphi_M) = +D_{1M} \frac{\Delta\varphi_2}{h} (1 - \varphi_M) \frac{V_1}{V_2}. \tag{5.37}$$

Dacă $p \neq 0$ apare variația activității componenților, adică curgerea depinde de presiune.

Scanned with OKEN Scanner

Difuzia în stare nestaționară face să apară dependența între concentrația substanței dizolvate $\varphi_2(1-\varphi_M)$ în membrană, direcția $x$ și timpul $t$, conform relației

$$\varphi_{2,x} = \varphi_{2,0}\frac{f_{2,0}}{f_{2,x}}\left[1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{y_h} e^{-s^2}\,ds\right], \tag{5.38}$$

în care

$$y_h = \frac{h}{2D_{2M}(1-\varphi_M)\,t}, \tag{5.39}$$

$\varphi_{2,0}$ este concentrația solvitului la suprafața membranei în compartimentul soluției și este diferită de cea cîntărită $\varphi_{2,id}$. Excluzînd existența curenților de convecție, putem determina valoarea lui $\varphi_{2,0}$ din relația

$$\varphi_{2,0} = \frac{\varphi_{2,id.}}{1+D_{2,M}(1-\varphi_M)/D_2}. \tag{5.40}$$

Concentrația $\varphi_{2,h}$ care există în compartimentul solventului, este inițial nulă și apoi crește datorită difuziei substanței dizolvate. Presiunea osmotică $p$ este proporțională cu diferența concentrațiilor $\varphi_{2,0}-\varphi_{2,h}$. Dependența față de timp a acestei diferențe este dată de relația

$$\frac{p_0-p}{2p_0} = 1/2 - 1/\sqrt{\pi}\int_0^{y_h} e^{-s^2}\,ds, \tag{5.41}$$

în care $p$ este valoarea presiunii osmotice la $t=0$, iar $y_h$ este dat de relația (5.39). Pe baza acestei relații este posibil să reprezentăm mersul în timp al variației presiunii osmotice în sistemul de coordonate $(p_0-p)/2p_0$ (ordonata) și $1/\sqrt{t}$ (abscisa). Linia dreaptă astfel obținută arată că variația difuziei la începutul procesului de osmoză este reprezentată real de relația (5.41). Deviațiile care se observă la duratele mai mari se datorează dimensiunilor finite ale celulelor, deoarece calculele prevedeau, în ipotezele inițiale, ca celula să fie infinit de mare. Introducînd mărimea reală a celulelor, relația (5.41) devine

$$\frac{p_0-p}{2p_0} = 1/2 - 1/\sqrt{\pi}\cdot\int_0^{y_1} e^{-s^2} - a\int_{y_1+y_2}^{2y_1+y_2} e^{-s^2}\,ds, \tag{5.42}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $1 - \varphi_M \sim 1$,

$$y_1 = \frac{h}{2\sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)t}}; \quad y_2 = \frac{h}{2\sqrt{D_{2M}}},$$

$$y_2 = \frac{2(x_{max} - h)}{2\sqrt{D_2 t}}; \quad a \sim 1.$$

Corecțiile incluse în relația (5.42) scot în evidență faptul că pentru osmometrul folosit rezultatele obținute nu depind mult de greutatea moleculară a solvitului și nici de gradul de umflare a membranei.

Cunoscînd grosimea $h$ a membranei și gradul ei de umflare $1 - \varphi_M$, se poate calcula constanta de difuzie $D_{2M}$ din egalitatea

$$\frac{h}{2}\sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)} = 1{,}16\sqrt{t^*}. \tag{5.43}$$

Relațiile (5.41) și (5.42) impun ca panta dreptei obținută din reprezentarea amintită mai sus să fie proporțională cu mărimile $\frac{h}{2}\sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)}$ și $t^*$ (secunde), în care caz $(p_0 - p)\ /2p_0 = 0{,}05$.

Constanta de difuzie a solventului în membrană $D_{1M}$ se determină prin extrapolarea lui $D_{2M} = f(M_2)$ la valoarea lui $M_1$. Această operație este posibilă dacă presupunem membrana semipermeabilă ideală în care curgerea $J_{1,p_{id.}}$ este aceeași pentru toate permeabilitățile și este contrară lui $J_{1,p=0}$ dată de relația (5.37). În realitate, presiunea $p_{id.}$ nu determină o curgere independentă de presiune, ci numai egalează acțiunea solventului pe ambele părți ale membranei. Prin aceasta, curgerea solventului prin membrană este anulată, fapt exprimat matematic prin egalitatea $J_{1,p=0} + J_{1,p\,id.} = 0$.

În soluțiile diluate sînt de asemenea valabile egalitățile :

$$p_{id.} = \frac{RT}{M_2} c_{2,id.} = \frac{RT}{V_2} \varphi_{2,id.}; \tag{5.44}$$

în care $RT$ este măsurat în cc. atm.

Folosirea membranelor semipermeabile determină ca procesul de transport în sistemul considerat să se exprime prin relația :

$$J_{1,p} D_{2M=0} = D_{1M}(1 - \varphi_M) \frac{V_1}{RT} \frac{\Delta p}{h}. \tag{5.45}$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația presiunii osmotice, importantă pentru determinarea distribuției greutății moleculare, este dată de relația:

$$p = p_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-s^2} ds \equiv p_0 \Phi_{(y)} \equiv p_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(y). \tag{5.46}$$

Membranele semipermeabile utilizate în practica experimentală nu îndeplinesc condițiile necesare pentru a forma un sistem ideal. În acest caz, Staverman [40], [41] a demonstrat, pe baza unor raționamente termodinamice, că valoarea maximă obținută pentru presiunea osmotică (extrapolată la timpul $t = 0$) este mai mică decît valoarea obținută în condiții ideale. În acest mod apare coeficientul $\sigma$ care, ținînd seama de difuzie, se calculează din următoarele relații:

$$J_{1,\,p=0} + J_{1,\,p_0} + J_{2,\,p=0} + J_{2,\,p_0} = 0,$$

$$\frac{D_{1M} \cdot \varphi_{2,\,\mathrm{id.}} \cdot V_1}{1 + \sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M) V_2}} \left(\frac{1-\varphi_M}{h}\right) - \frac{D_{1M} p_0 V_2 \varphi_1}{RT} \left(\frac{1-\varphi_M}{h}\right) - \tag{5.47}$$

$$- \frac{D_{2M} \varphi_{2,\,\mathrm{id.}}}{1 + \sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)/D_2}} \left(\frac{1-\varphi_M}{h}\right) - \frac{D_{2M} p_0 V_2 \varphi_2}{RT} \left(\frac{1-\varphi_M}{h}\right) = 0.$$

Introducînd relația (5.44), obținem:

$$p_0 = p_{\mathrm{id.}} \frac{1}{1 + \sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)/D_2}} \cdot \frac{1 - \dfrac{D_{2M} V_2}{D_{1M} V_1}}{\varphi_1 + \dfrac{D_{2M} V_2}{D_{1M} V_1} \varphi_2} = p_{\mathrm{id.}} \sigma. \tag{5.48}$$

În soluții diluate ($D_{2M} V_2 \varphi_2 / D_{1M} V_1 \ll 1$, $\varphi_1 \sim 1$) este valabilă următoarea egalitate

$$1 - \frac{p_0}{p_{\mathrm{id.}}} \left[1 + \sqrt{D_{2M}(1-\varphi_M)/D_2}\right] = \frac{D_{2M} V_2}{D_{1M} V_1},$$

care, introdusă în relația (5.48), conduce la

$$\sigma \equiv p_0/p_{\mathrm{id.}} = \left\{\frac{1}{1 + \left[\dfrac{D_{2M}(1-\varphi_M)}{D_2}\right]^{0,5}}\right\} \left[1 - \frac{D_{2M} V_2}{D_{1M} V_1}\right]. \tag{5.49}$$

Scanned with OKEN Scanner

Primul factor din membrul drept, în condițiile experimentale oferite de aparatura utilizată, devine egal cu 1.

Raționamentele și relațiile expuse pînă acum s-au stabilit pentru cazul în care componentul 2 al sistemului prezenta toate caracteristicile necesare pentru a putea fi considerat o substanță chimic pură și deci omogenă din toate punctele de vedere. Dacă substanța dizolvată prezintă neomogenitatea greutății moleculare, fiecare specie moleculară conținută va contribui la valoarea presiunii osmotice. Drept urmare, această mărime capătă un caracter aditiv care matematic se exprimă prin relația:

$$p = p_a + p_b + \ldots = p_{a,0} \cdot \Phi_a + p_{b,0} \cdot \Phi_b + \ldots \qquad (5.50)$$

Variația inițială a lui $p$ față de timp este exprimată în această relație numai față de difuzia fracțiunii $a$, care arată că în acest timp $\Phi_b$, $\Phi_c$ etc. au valoarea 1. În acest caz,

$$p_t = p_{a,0}\, \Phi_{a,t} + (p_0 - p_{a,0}) \qquad (5.51)$$

și

$$\frac{p_0 - p_{t_1}}{p_0 - p_{t_2}} = \frac{1 - \Phi_{a,t_1}}{1 - \Phi_{a,t_2}}. \qquad (5.52)$$

Ultima egalitate servește la determinarea funcției $\Phi_a$ sau a constantei de difuzie $D_{2a,M}$ prin care vom putea descrie dependența presiunii osmotice față de timp. După cunoașterea acestei mărimi, putem determina contribuția fracțiunii $a$, $p_{a,0}$, la valoarea totală a presiunii osmotice. Pe baza curbei de calibrare $D_M = f_{(M)}$, a greutății moleculare a fracțiunii $a$, $M_a$, și a valorilor $p_{a,0}$ și $c_a$, putem determina distribuția greutății moleculare din dependența față de timp a presiunii osmotice. Pentru aceasta este necesar mai întîi să alegem condițiile experimentale care sînt determinate de natura chimică a solvitului; cu alte cuvinte caracteristicile structurale ale solvitului decid solventul și membrana care trebuie utilizate. După ce s-a efectuat alegerea, se poate trece la determinarea dependenței presiunii osmotice față de timp prin stabilirea diagramei $\log p$ față de $\sqrt{t}$. Pe această cale, extrapolînd presiunea osmotică la $t = 0$, se determină valoarea $p_0$ din care se calculează mărimea $100\,(p_0 - p)/2p_0$, care ulterior se reprezintă față $1/\sqrt{t}$.

Coeficientul de difuzie a fracțiunii cu greutate moeculară mică $a$ se determină din tangenta la această curbă în punctul corespunzător valorii minime a ordonatei. Din relațiile (5.46) și (5.52) reiese că panta acestei curbe determină valoarea lui $D_{2a,M}$.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza curbei de calibrare $D_M = f_{(M)}$ se determină valoarea $M_i$ a greutății moleculare a fracțiunilor, coeficientul $\sigma_i$ și $p_{o.i.id}$. Cunoscînd aceste date din ecuația (5.44), se determină concentrația $c_i$ a fiecărei fracțiuni.

Curba integrală de distribuție a greutății moleculare pentru polimerul cercetat se obține împărțind $c_i$ cu $\sum_1^\infty c_i$ și apoi mărimea $100 \left[ \sum_1^{i-1} c_i/c + c_i/2c \right]$ se reprezintă față de $M_i$.

Metoda este indicată pentru polimerii care cuprind specii moleculare a căror greutate moleculară nu depășește 50 000. De asemenea limita inferioară a sensibilității metodei permite sesizarea unor greutăți moleculare cel puțin de trei ori mai mari decît aceea a solventului.

Permeabilitatea osmotică este o metodă de fracționare care completează cu amănunte porțiunea din curba integrală de distribuție în care metodele clasice de separare posedă o eficiență redusă.

**Difuzia prin membrană.** Separarea componenților unui amestec prin difuzia prin membrană a fost folosită în mai multe domenii ale chimiei. Metoda se aplică de obicei în fază gazoasă, rezultate bune obținîndu-se la izolarea izotopilor. În fază lichidă, metoda este folosită ca mijloc de izolare, într-un singur stadiu, a produselor cu greutate moleculară mică de cele polimere.

Vink [42], bazat pe studii asupra difuziei prin membrane a solviților [43], [44], extinde metoda în sensul utilizării ei la fracționarea polimerilor. Cunoașterea principiului și posibilităților de aplicare a metodei necesită studiul mecanismului și al fenomenelor care au loc la nivelul membranei.

Celula de difuzie este formată din două compartimente, separate printr-o membrană, astfel ca o suprafață cît mai mare din ea să intre în contact direct cu soluția. Frecvent se folosesc celule în formă de U, iar cele expuse mai jos se referă în special la acest caz.

Între cele două jumătăți ale celulei, aflate una față de cealaltă ca imaginea din oglindă față de obiect, există un gradient de concentrație $\Delta c$ care se anulează treptat datorită difuziei solvitului prin membrană. Acest proces are loc conform relației :

$$\frac{d\Delta c}{dt} = - m\Delta c, \qquad (5.53)$$

Ecuația de curgere care realizează echilibrarea concentrației solvitului în cele două compartimente ale celulei se calculează pe baza principiilor termodinamicei proceselor ireversibile și se poate reprezenta matematic prin ecuația

$$J = - 1/2\ Vm\Delta c, \qquad (5.54)$$

în care $V$ reprezintă volumul unei jumătăți din celulă, iar

$$m = \frac{2S}{V} \frac{RT}{M} \overline{V}_1 D_2. \tag{5.55}$$

$\overline{V}_1$ reprezintă volumul parțial specific al solventului, $M$ greutatea moleculară a solvitului, $D_2$ coeficientul de difuzie a solvitului iar $S$ suprafața de contact.

Introducînd (5.54) și 5.55) în (5.53), obținem :

$$J = - S \frac{RT}{M} \overline{V}_1 D_2 \Delta c = - SD\Delta c, \tag{5.56}$$

în care

$$D = \frac{RT}{M} \overline{V}_1 D_2. \tag{5.57}$$

Pe baza acestor raționamente se poate deduce relația care să reprezinte variația concentrației solvitului în cursul procesului de difuzie, conform relației :

$$C_{(t)} = C \exp \left[ (e^{-\frac{2bDl}{V}} - 1) \frac{v}{2V} t \right], \tag{5.58}$$

în care $V = V_1 + V_2$, $V_1$ este volumul soluției în vasul $A$ (fig. 5.1), $V_2$ volumul soluției în jumătatea corespunzătoare a celulei, $b$ lățimea celulei, $l$ lungimea canalului corespunzător unei jumătăți de celulă, iar $v$ viteza de curgere a soluției.

Cele două compartimente ale celulei sînt umplute cu solvent și respectiv cu soluție. Pentru fracționare se cuplează mai multe celule într-o baterie (fig.5.2), care permite realizarea unui proces de separare continuu. Deoarece în timpul difuziei soluția devine din ce în ce mai diluată, la fiecare celulă este adaptat un aparat de distilare pentru a înlătura o parte din solvent. În acest mod se evită lucrul într-un domeniu de concentrație în care practic procesul de difuzie nu are loc.

Pompa termosifon are rolul de a imprima procesului de separare un caracter continuu.

Cuplarea mai multor celule transformă în oarecare măsură modul de lucru în sensul că, în acest caz, partea cu solvent a unei celule este în

același timp compartimentul cu solvent al celulei următoare. Vink [43], [44] a aplicat metoda la poliacetatul de vinil, la acetatul de celuloză și la poliizobutilenă. Rezultatele obținute sînt de bună calitate, eficiența metodei fiind maximă în domeniul greutăților moleculare mici.

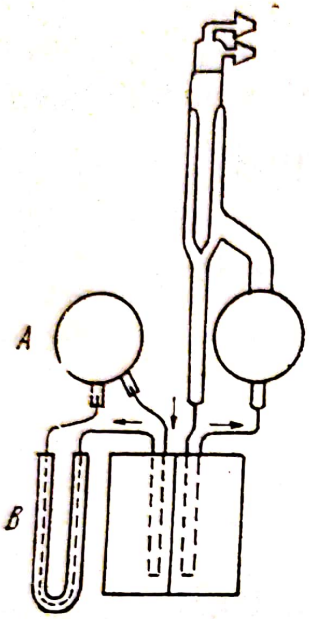
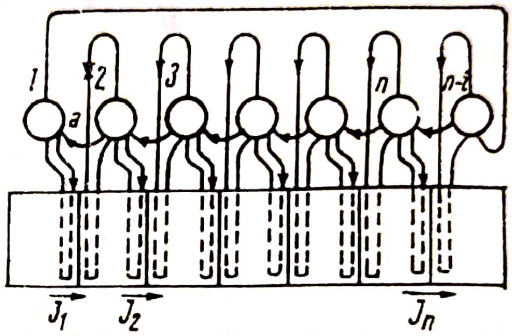



Fig. 5.1. — Reprezentarea schematică a unei celule de difuzie.
*A* — rezervor cu soluție; *B* termosifon [42].

Fig. 5.2. — Baterie pentru fracționarea compușilor macromoleculari prin difuzie [42].




**Aprecierea gradului de neomogenitate a polimerilor prin difuzia luminii.** D. K. Carpenter [45], bazat pe o idee a lui Benoit [46], a pus la punct o metodă care permite aprecierea raportului $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ printr-o singură metodă experimentală, cu ajutorul unui aparat de difuzia luminii. Realizarea este deosebit de utilă prin aceea că permite corelarea directă a rezultatelor obținute de la difuzia luminii cu distribuția lungimii lanțurilor; totodată, prin acest procedeu se obține o valoare U a neomogenității, care conține o eroare mult mai mică decît aceea realizată prin două determinări, în care eroarea este de 10%.

**Fracționarea polimerilor prin curgere în tuburi capilare** [47]. Considerînd un polimer polidispers topit, datorită lungimii diferite a lanțurilor, împiedicarea la curgere suferită de fiecare macromoleculă depinde de greutatea ei moleculară. În consecință, la echilibru, presupunînd curgerea liniară, se va forma un gradient al forței de forfecare cuprins între două valori limită: maximă la perete și zero în centrul capilarei. Lanțurile lungi, aflate lîngă peretele capilarei, vor poseda o energie liberă, care depășește media generală a energiei corespunzătoare lanțurilor cu aceeași lungime aflate în mijlocul tubului. Drept urmare această diferență va genera o forță motrice termodinamică care va determina acumularea lanțurilor mai lungi spre mijlocul tubului capilar, iar pe cele scurte le va dirija spre pereți. Fiind vorba de un proces de fracționare ocazional, importanța lui constă în aceea că polidispersia probei influențează proprietățile ei de curgere.

CAPITOLUL 6

# NEOMOGENITATEA STRUCTURII CHIMICE ŞI INFLUENŢA EI ASUPRA FRACŢIONĂRII DUPĂ GREUTATEA MOLECULARĂ

Cerinţele actuale ale tehnicii contemporane solicită, în multe cazuri, obţinerea unor polimeri monodisperşi ca greutate moleculară şi uniformi din punctul de vedere al structurii chimice. Din păcate, variaţia lungimii lanţului este o caracteristică specifică polimerilor şi numai foarte rar în natură (proteinele globulare) sau în laborator (polimerii anionici) se pot realiza compuşi macromoleculari care să nu prezinte polidispersia greutăţii moleculare.

Determinarea distribuţiei greutăţii moleculare în polimeri îşi majorează complexitatea cînd variaţia lungimii lanţului nu reprezintă singura variabilă posibilă.

Polimerii naturali modificaţi şi copolimerii sînt două dintre exemplele care susţin existenţa simultană, într-un singur compus macromolecular, atît a polidispersiei greutăţii moleculare, cît şi a neomogenităţii structurii chimice. În aceste cazuri, deosebirile în structura chimică a diferitelor specii moleculare se manifestă prin variaţia *compoziţiei*, *configuraţiei şi conformaţiei lanţului* [1]. Neomogenitatea structurii chimice poate fi cauzată de poziţia, aşezarea în spaţiu şi natura unităţilor monomere constituente ale compusului macromolecular studiat.

Existenţa simultană în compuşii macromoleculari, a celor două categorii de neomogenitate determină apariţia unor fenomene complexe, care influenţează relaţia proprietate-greutate moleculară. Este evident că în acest caz procesul de fracţionare trebuie interpretat pe baza unor considerente noi, care să cuprindă toate aspectele posibile ale neomogenităţii polimerilor. În acest sens, o atenţie deosebită trebuie acordată copolimerilor şi polimerilor naturali modificaţi.

Substanţele macromoleculare, datorită proprietăţilor lor, îşi lărgesc mereu domeniul de utilizare, devenind un factor activ al progresului tehnic contemporan. Din păcate, realizările obţinute în sinteza polimerilor nu au fost dublate de cunoaşterea unor metode de analiză a căror sensibilitate să corespundă noilor cerinţe. Aplicarea în chimia macromoleculară a metodelor de analiză utilizate în chimia micromoleculară a întîmpinat greutăţi care, prin caracterul lor, au cauzat modificări principiale în tehnica de investigare. Pe acelaşi plan de idei, fracţionarea unui polimer care prezintă mai multe neomogenităţi reprezintă una dintre problemele actuale,

Scanned with OKEN Scanner

neclarificate, ale chimiei macromoleculare. Realizările de pînă acum permit totuși presupunerea că într-un viitor apropiat vom avea posibilitatea să determinăm, cu certitudinea cunoașterii adevărului, distribuția greutății moleculare într-un polimer cu structură chimică neomogenă. Complexitatea acestei determinări constă în faptul că, referindu-ne la două specii moleculare ale unui copolimer, identice ca lungime însă diferite ca structură chimică, proprietățile lor vor fi direct influențate de ambele caracteristici (lungime + structură chimică) în sensuri și ponderi deosebite.

**Distribuția greutății moleculare și compoziției în copolimeri.** Eterogenitatea produselor macromoleculare este rezultatul caracterului statistic al procesului de polimerizare. Copolimerul, produs obținut prin polimerizarea unui sistem care conține mai mulți monomeri, posedă specii moleculare deosebite atît prin lungime, cît și prin compoziție. Variația compoziției speciilor se datorește modificării raportului componenților sistemului o dată cu dezvoltarea reacției de polimerizare. Acesta este doar unul dintre aspecte, pentru că nu trebuie să trecem cu vederea influența temperaturii mediului asupra valorii raportului constantelor de reactivitate ale comonomerilor. În același timp, dacă polimerizatul este insolubil în mediul de reacție, este posibilă adsorbția selectivă a unui comonomer pe produsul solid și, prin aceasta, adiția la radicalul crescător pierde caracterul statistic.

Identitatea compoziției chimice procentuale a speciilor moleculare reprezintă o condiție necesară, dar nu și suficientă pentru a asigura existența singulară a neomogenității greutății moleculare într-un polimer dat. Distribuția comonomerilor de-a lungul catenei constituie un aspect deosebit al neomogenității structurii chimice și este influențată de condițiile de sinteză [2], [3]. Bloc-copolimerii prezintă polidispersia lungimii secvențelor. Două specii moleculare identice ca greutate moleculară și compoziție chimică se pot deosebi prin distribuția lungimii secvențelor. Bloc-copolimerii, priviți din acest punct de vedere, prezintă două cazuri-limită : primul caz, în care succesiunea comonomerilor în catenă este complet întîmplătoare, iar al doilea caz, în care comonomerii se grupează, după natura chimică, în două blocuri distincte.

Copolimerii grefați prezintă neomogenitatea distribuției grefelor prin numărul de locuri de grefare/100 unități din catena principală. La aceasta se adaugă polidispersia lungimii ramificațiilor care întregește tabloul neomogenității chimice a acestor compuși.

În sfîrșit, trebuie să amintim posibilitatea variației distribuției spațiale a comonomerilor la formarea catenei principale. Adiția cap-coadă sau cap-cap conduce la formarea unor specii moleculare care pot fi identice ca greutate moleculară și compoziție chimică procentuală însă deosebite prin aspectul lor stereochimic. Existența formelor structurale deosebite este cauzată de variația temperaturii la începutul polimerizării, de creșterea viscozității mediului sau a consumului de catalizator. Neomogenitatea

Scanned with OKEN Scanner

spațială se exprimă prin numărul de particularități structurale/1000 unități din catena principală. În tabela 1 sînt prezentate formele posibile ale neomogenității structurii chimice în copolimeri.

*Tabela 1*

**Aspectele posibile ale neomogenității copolimerilor**

| Aspect | Neomogenitate referitoare la: |
|---|---|
| a | greutate moleculară |
| b | compoziția chimică |
| c | distribuția comonomerilor de-a lungul catenei |
| d | distribuția lungimii secvențelor |
| e | gradul de grefare și lungimea ramificațiilor grefate |
| f | edificii structurale speciale |

Aspectele enumerate mai sus influențează comportarea generală a copolimerilor [4]. Referindu-se la distribuția compoziției chimice în copolimeri, Stockmayer [5] analizează un sistem format din doi monomeri, pe care îi notează convențional cu $A$ și $B$. Aplicînd metoda statistică, autorul citat determină fracțiunea în greutate a radicalilor cu lungimea $r$ și compoziția $y$ cu ajutorul relației

$$W_{r,y} = \frac{r\,e^{-r/\bar{r}_{rad.}}}{\bar{r}^2_{rad.}} \left(\frac{r}{2\,n_0 m_0 k}\right)^{1/2} e^{-ry/2\,n_0 m_0 k}, \qquad (6.1)$$

în care $\bar{r}_{rad.}$ este gradul de polimerizare mediu numeric al macroradicalilor, $r_A$ și $r_B$ rapoartele reactivității monomerilor, iar

$$k = \frac{r_A A^2 + 2 r_A r_B AB + r_B B^2}{r_A A^2 + 2AB + r_B B^2}.$$

Relația (6.1) relevă forma gaussiană a distribuției compoziției în jurul mediei. Pe baza aceleiași egalități se poate calcula separat distribuția lungimii lanțului și a compoziției.

Raționamentele lui Stockmayer sînt valabile numai atunci cînd reacția de terminare are loc prin disproporționare. Relația (6.1) este similară cu aceea obținută în cazul omopolimerilor și caracterizează numai „distribuția instantanee", deoarece, în cazul conversiilor finite, ea nu poate fi obținută într-o formă explicită [6].

Rezultatele lui Stockmayer au un caracter general și nu oferă nici o indicație asupra comportării lanțurilor copolimere în timpul fracționării.



Scanned with OKEN Scanner

Ele pot totuși constitui un mijloc de verificare a rezultatelor cînd proba fracționată este obținută în condiții cinetice riguros determinate.

Interpretarea termodinamică a solubilității polimerilor, dezvoltată de Flory și Huggins, reflectă comportarea la dizolvare a omopolimerilor însă devine nesatisfăcătoare în cazul polimerilor chimic neomogeni.

Kilb și Bueche [7] au stabilit teoretic solubilitatea și comportarea la fracționare a bloc-copolimerilor. Rezultatele obținute relevă dependența proprietăților acestor compuși de energia de interacțiune a segmentelor polimere cu solventul. Aplicînd modelul rețelei al lui Flory-Huggins, autorii citați au determinat energia liberă de amestecare a copolimerului cu solventul. Presupunînd bloc-copolimerul format din $x$ segmente de monomer $A$ și $y$ segmente de monomer $B$, dizolvarea copolimerului are loc numai cînd energia liberă parțial molară de amestecare este negativă. Dacă soluția copolimerului se răcește, la o anumită temperatură se vor forma două faze în care, la echilibru, potențialul chimic al fiecărei specii are aceeași valoare, indiferent de faza în care se află. Distribuția speciilor între faze are loc conform relației

$$\frac{(v_{Ai} + v_{Bi})'}{v_{Ai} + v_{Bi}} = e^{x_i \sigma_x + y_i \sigma_y}, \tag{6.2}$$

în care cu semnul prim am notat faza concentrată (precipitatul); $\sigma_x$ și $\sigma_y$ sînt funcții complexe de $\chi_A$ și $\chi_B$.

În timp ce la omopolimeri fracționarea este determinată exclusiv de numărul de segmente $x_i$, la copolimeri mărimea $x_i + y_i$ nu poate fi considerată cu certitudine ca factor determinant al separării. Valoarea relativă a mărimilor $\sigma_x$ și $\sigma_y$ este de asemenea foarte importantă, și, legat de aceasta, deosebim trei cazuri:

— numărul de segmente constituie criteriul principal de fracționare. Dacă $A$ și $B$ sînt asemănătoare astfel ca $\chi_A = \chi_B$, atunci și $\sigma_x = \sigma_y$ iar ecuația (6.2) devine

$$\frac{(v_{Ai} + v_{Bi})'}{v_{Ai} + v_{Bi}} = e^{(x_i + y_i)\sigma}; \tag{6.3}$$

— structura chimică constituie criteriul principal de fracționare. Dacă $A$ și $B$ sînt practic uniform distribuite, adică $y_i = y$($B$ monodispers) obținem relația

$$\frac{(v_{Ai} + v_{Bi})'}{v_{Ai} + v_{Bi}} = e^{y\sigma_y} \cdot e^{x_i \sigma_x}. \tag{6.4}$$

În acest caz, $x_i$ este unica variabilă și fracționarea este determinată de parametrul $x_i + y_i$;

$-\sigma_x \gg \sigma_y$. În acest caz, fracționarea este dominată de influența segmentelor $A$. Această situație pare să fie frecventă cînd polimerizăm doi comonomeri deosebiți mult din punctul de vedere al structurii chimice.

Valabilitatea teoriei lui Kilb și Bueche este limitată de aproximațiile termodinamice utilizate.

Tot pe considerente termodinamice Litmanovici și colab. [8], [9], [10] au interpretat solubilitatea copolimerilor pe baza variației funcției Helmholtz :

$$F_M = RT(n_s \ln v_s + \sum_{r,y} n_{r,y} \ln v_{r,y} + n_1 \sum_{r,y} v_r \chi_y), \tag{6.5}$$

în care $n_s$ și $v_s$ reprezintă numărul de molecule și respectiv fracțiunea de volum a solventului, $n_{r,y}$ și $v_{r,y}$ numărul de molecule și respectiv fracțiunea de volum a speciei moleculare cu lungimea $r$ și compoziția $y$, $\chi_y$ parametrul de interacțiune între specia moleculară cu compoziția $y$ și solvent.

Deoarece pentru lanțurile lungi distribuția comonomerilor $A$ și $B$ nu depinde de valoarea lui $y$, $\chi_y$ este funcție numai de compoziție.

Prin diferențierea relației (6.5), considerînd o fracționare prin scăderea temperaturii, la starea de echilibru, potențialele chimice ale componentei $[r, y]$ în soluție și în precipitat vor fi identice : $\mu_{r,y} = \mu'_{r,y}$. Pe baza acestei egalități rezultă

$$\ln\left(\frac{v'_{r,y}}{v_{r,y}}\right) = r[\bar{\sigma} + (v' - v_2)\chi_y], \tag{6.6}$$

în care $v'_{r,y}$ și $v_{r,y}$ reprezintă fracțiunile de volum ale componentei $[r, y]$ în precipitat și, respectiv, în soluție. $\bar{\sigma}$ din această relație este o funcție complexă de coeficientul de interacțiune $\chi$.

Din relația (6.6) se observă că distribuția între faze a componentei $[r, y]$ depinde atît de lungimea lanțului $r$, cît și de compoziția $y$, deoarece $\chi_y$ este funcție de distribuția unităților $A$ și $B$ în catena macromoleculară. Considerînd, în primă aproximație, o dependență de formă liniară între $\chi_y$ și $y$, putem scrie

$$\chi_y = \chi_A y + \chi_B (1 - y), \tag{6.7}$$

în care $\chi_A$ și $\chi_B$ sînt parametrii de interacțiune a unităților $A$ și respectiv $B$ cu solventul.

Introducînd relația (6.7) în (6.6), obținem

$$\ln \varphi_{r,y} = r(\sigma + K\alpha), \tag{6.8}$$

în care

$$\varphi_{r,y} = \frac{v'_{r,y}}{v_{r,y}} \; ; \; \sigma = \bar{\sigma} + \chi_B (v'_2 - v_2) \; ; \; K = (\chi_A - \chi_B)(v'_2 - v_2).$$

Relația (6.8) este valabilă numai dacă $\chi_A > \chi_B$ și $K > 0$. Totodată ea permite aprecierea comportării copolimerilor în cursul procesului de fracționare. Din aceeași relație reiese că distribuția între faze a speciilor cu lungimea $r$ depinde atît de greutatea moleculară, cît și de compoziția chimică. Considerînd două specii moleculare cu aceeași greutate moleculară ($r = r_1$), însă diferite în compoziția chimică ($y_i \neq y_j$), concentrația lor în precipitat se poate caracteriza prin raportul $\varphi_{r_1, y_i}/\varphi_{r_1, y_j}$. Aplicînd relația (6.8), obținem

$$\ln (\varphi_{r_1, y_i}/\varphi_{r_1, y_j}) = Kr_1 (y_i - y_j). \tag{6.9}$$

Dacă considerăm, în continuare, două specii moleculare cu lungimea $r_2 = 10 r_1$ și compoziția $y_i$ și $y_j$ (identice cu compozițiile speciilor anterioare), vom obține

$$\ln (\varphi_{r_2, y_i}/\varphi_{r_2, y_j}) = Kr_2(y_i - y_j) = K \cdot 10 r_1 (y_i - y_j). \tag{6.10}$$

Dacă

$$y_i > y_j \text{ și } \varphi_{r_1, y_i}/\varphi_{r_1, y_j} = 2, \text{ atunci } \varphi_{r_2, y_i}/\varphi_{r_2, y_j} = 1024.$$

Din exemplul prezentat rezultă că influența compoziției chimice asupra distribuției speciilor moleculare între faze se manifestă cu atît mai mult, cu cît greutatea lor moleculară este mai mare.

Din relația (6.7) se poate determina numărul speciilor $[r, y]$ conținute în soluție ($f_{r,y}$) și în precipitat ($f'_{r,y} = 1 - f_{r,y}$):

$$f_{r,y} = \frac{1}{1 + R e^{r(\sigma + Ky)}}, \tag{6.11}$$

$$f'_{r,y} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{R}\right) e^{-r(\sigma + Ky)}}, \tag{6.12}$$

în care $R = V'/V$ și $V$, $V'$ sînt volumele soluției și, respectiv, precipitatului la starea de echilibru.

Considerînd o fracțiune $n$, obținută prin precipitarea succesivă cu adăugare de NS, și dacă admitem că $W_{r,y}^{(n-1)}$ este funcția de distribuție după dimensiune și compoziție a copolimerului rămas în soluție după separarea fracțiunii $n - 1$, atunci cu ajutorul relațiilor (6.10) și (6.11) se determină funcțiile de distribuție ale precipitatului și soluției după separarea fracțiunii $n$.

Scanned with OKEN Scanner

Raționamentul descris permite, cunoscînd funcția de distribuție a probei inițiale, greutatea, compoziția și media în greutate a gradului de polimerizare pentru fiecare fracțiune, să calculăm funcțiile de distribuție după compoziția porțiunilor separate prin fracționare.

Variația compoziției, o dată cu lungimea lanțului, determină drept caracteristică esențială a fracționării copolimerilor dependența formei curbelor de distribuție experimentale de condițiile experimentale în care are loc fracționarea și în special de sistemul S—NS ales. Sensibilitatea perechii S—NS față de compoziția copolimerului este reflectată de parametrul $K$ (vezi relația (6.8)). Pentru $K=0$, separarea depinde numai de lungimea lanțurilor și curbele de distribuție a greutății moleculare a fracțiunilor separate au un aspect simetric (fig. 6.1 *a*). O dată cu creșterea valorii lui $K$, curbele de distribuție devin asimetrice, prezentînd o prelungire spre valorile mai mari ale lui $r$; în anumite cazuri se obțin curbe de distribuție bimodale (fig. 6.1*b* și fig. 6.1 *c*). Asimetria curbelor este determinată de majorarea influenței compoziției o dată cu creșterea greutății moleculare.

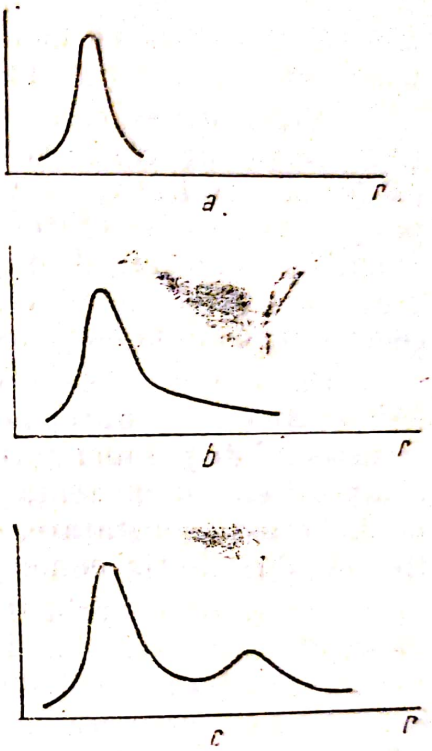



Fig. 6.1. — Variația formei curbei diferențiale de fracționare în funcție de valoarea coeficientului $K$.

Verificarea experimentală a interpretărilor teoretice ale lui Litmanovici și colab. [11] a stabilit legătura între $\gamma^*$ (partea în volume a NS în sistemul S—NS—P în momentul apariției primei opalescențe stabile) a omopolimerilor comonomerilor din care este format copolimerul și rezultatele fracționării. Valori similare ale lui $\gamma^*$ determinate pentru cei doi omopolimeri asigură efectuarea separării după greutatea moleculară. Ponderea influenței compoziției asupra fracționării crește o dată cu majorarea diferenței dintre valorile lui $\gamma^*$ ale celor doi omopolimeri.

Teoria lui Litmanovici reprezintă doar un mod de cercetare, însă nu o soluție a determinării experimentale a polidispersiei copolimerilor. Dezavantajul principal este consumul mare de timp necesar alegerii sistemului S—NS.

Folosirea punctului de precipitare este limitată numai pentru cazurile în care există o dependență liniară între $\gamma^*$ și compoziție [15]. Corelarea datelor fracționării cu valoarea punctului de precipitare și alegerea condițiilor de lucru în funcție de această legătură nu rezolvă problema găsirii unei metode rapide de determinare a funcției de distribuție a greutății moleculare în copolimeri. Analizat din punctul de vedere al duratei, procedeul propus de Litmanovici constituie o întoarcere înapoi, deoarece ten-

dința principală a evoluției metodelor de fracționare este micșorarea timpului necesar obținerii rezultatelor.

O altă obiecție care se poate aduce procedeului amintit este că nu consideră sub nici un aspect influența compoziției asupra rezultatelor obținute la determinarea greutăților moleculare ale fracțiunilor [4], [14].

Din punct de vedere practic, considerăm foarte folositoare sugestia lui Fuchs [3] : „Dacă este vorba de un studiu comparativ al diferiților copolimeri ce aparțin aceluiași tip, atunci fracționările pentru aceste produse trebuie să se facă cu metoda stabilită chiar cu riscul ca o altă metodă să poată oferi o separare mai eficientă".

Fracționarea copolimerilor binari și ternari [12], [13] de acrilonitril (AN)-acetat de vinil (AcV) și, respectiv, AN-AcV-$\alpha$ mS ($\alpha$-metilstiren) a confirmat rezultatele lui Litmanovici, semnalînd, ca efect principal al compoziției asupra rezultatelor fracționării, apariția celui de-al doilea maxim în curba diferențială de distribuție experimentală. Înălțimea acestui maxim prezintă o dependență regulată față de modificările apărute în raportul celor doi comonomeri în catena principală.

Cunoscînd constantele de reactivitate a comonomerilor principali (AN și AcV), am sintetizat un copolimer prin introducerea continuă a AN în sistemul de polimerizare. În acest fel am obținut un produs care, în ciuda compoziției, nu prezenta o curbă experimentală de distribuție bimodală [13]. Această constatare, oarecum neașteptată, poate fi pusă pe seama influenței distribuției comonomerilor de-a lungul catenei principale.

Fracționarea prin două metode diferite a copolimerilor menționați (precipitare succesivă și eluție pe coloană) a relevat sensibilitatea diferită a acestor două categorii de metode față de variația compoziției chimice. Este știut că precipitarea succesivă, datorită contactului îndelungat între soluție și precipitat asigură stabilirea echilibrului termodinamic între cele două faze. Fracționarea pe coloană sacrifică realizarea echilibrului pentru a reduce durata experimentului. În acest caz, alegerea condițiilor de lucru suplinește lipsa echilibrului termodinamic. Atît pentru copolimerii binari, cît și pentru cei ternari am constatat că precipitarea succesivă este mai puțin sensibilă la neomogenitatea compoziției.

*Distribuția compoziției și greutății moleculare în derivații celulozici.* Modificarea, prin diferite metode, a polimerilor naturali și în special a celulozei conduce la formarea unor produse care reprezintă o clasă de compuși macromoleculari în care prezența neomogenității compoziției chimice se suprapune cu aceea a greutății moleculare. Restrîngînd domeniul expunerii noastre la derivații celulozici, vom căuta să precizăm cîteva aspecte privitoare la studiul polidispersiei acestei categorii de polimeri.

Celuloza, privită ca un polialcool natural, prezintă, datorită celor trei hidroxili, posibilitatea de a reacționa cu diferiți agenți chimici. Datorită legăturilor intermoleculare, pătrunderea reactantului în masa polimerului are loc treptat, din afară spre interior. Chiar dacă substituția are loc în mediu

Scanned with OKEN Scanner

omogen, interferențele reciproce dintre hidroxili și constantele de reacție diferite determină obținerea unui produs cu compoziție chimică neuniformă. Substituția grupărilor hidroxilice ale celulozei, chiar atunci cînd se efectuează prin intermediul alcalicelulozei, nu asigură uniformitatea chimică a produsului. Problema interacțiunii reciproce a hidroxililor (în special cei din pozițiile 2 și 3 ale aceleiași unități anhidroglucozice) este încă discutată ; este posibil ca un hidroxil secundar, odată recționat, să manifeste o influență hotărîtoare asupra capacității de reacție a vecinului său. Drept urmare, de-a lungul catenei celulozice supuse reacției de modificare, distribuția substituenților este neuniformă.

Studiul polidispersiei derivaților celulozici a ridicat pentru prima dată în fața chimiștilor problema determinării distribuției greutății moleculare în prezența neomogenității compoziției chimice. Neomogenitatea chimică a derivaților celulozei este legată atît de numărul substituenților conținuți de o specie moleculară oarecare, cît și de așezarea lor de-a lungul catenei considerate. În consecință, două specii moleculare cu aceeași lungime și compoziție chimică procentuală (același număr de substituenți) pot avea proprietăți deosebite datorită așezării diferite a substituenților de-a lungul catenelor considerate.

Descrierea influenței neomogenității chimice asupra rezultatelor fracționării ne este completă dacă determinăm numai diferența compoziției chimice a fracțiunilor separate. Caracterizarea definitivă a unui derivat celulozic (de exemplu metilceluloza) necesită, în primul rînd, fracționarea după greutatea moleculară și, în al doilea rînd (cunoscînd compoziția și greutatea moleculară a fracțiunilor), degradarea fracțiunilor obținute. Produsul obținut prin degradare va conține cantități diferite de glucoză mono-, bi- sau trimetilată. Interesant și totodată inexplicabil este faptul că la analiza cromatografică a produselor de degradare a metilcelulozei nu s-a constatat prezența tetrametilglucozei [16]. Influența distribuției substituenților asupra solubilității metilcelulozei reiese din faptul că produsul obținut prin sinteză în mediu omogen este solubil în apă de la gradul de substituție 0,7, pe cînd cel preparat în mediu eterogen are nevoie pentru a fi solubil în apă de un grad de substituție de 1,2.

Pentru interpretarea teoretică a influenței neomogenității compoziției chimice a derivaților celulozici asupra rezultatelor fracționării este nevoie să cunoaștem legile după care are loc substituția.

Spurlin [17] a calculat distribuția substituenților pe baza următoarelor presupuneri :

— probabilitatea de acces a agentului de reacție este egală față de toți hidroxilii ;

— influența stadiului de reacție a unui hidroxil asupra celorlalți scade foarte repede o dată cu majorarea distanței dintre ei ;

—raportul constantelor vitezei de reacție a doi hidroxili rămîne constant pe întreaga durată a procesului chimic ;

— efectul grupelor finale este neglijabil.

Scanned with OKEN Scanner

Datele experimentale privitoare la distribuția substituenților în procesele chimice controlate de vitezele de reacție ale celor trei specii de OH existente în unitatea anhidroglucozică pot conduce la o generalizare cu condiția ca să modificăm a doua presupunere, enunțată mai sus astfel: influența interhidroxilică trebuie să fie considerată numai atunci cînd discutăm pozițiile 2 și 3 ale aceleiași unități anhidroglucozice.

Pe baza ipotezelor menționate și admițînd că se introduce un singur fel de substituent, repartiția lui de-a lungul lanțului celulozic poate fi descrisă de cinci constante ale vitezei de reacție: $k_2$, $k_3$ și $k_6$ pentru reacția inițială în pozițiile 2, 3 și 6; $k_a$ dacă reacția în poziția 3 urmează pe cea din poziția 2; $k_b$ dacă reacția în poziția 2 urmează pe cea din poziția 3. Folosind notațiile de mai sus, se pot stabili următoarele relații prin care să se exprime fracțiunile din numărul total de unități anhidroglucozice în care substituția a avut loc în diferite moduri:

$$s_0 = e^{-(k_2+k_3+k_6)t}$$

$$s_2 = Me^{-(k_a+k_6)t} - Ne^{-(k_2+k_3+k_6)t},$$

$$s_3 = n\,e^{-(k_b+k_6)t} - Ne^{-(k_2+k_6+k_3)t},$$

$$s_6 = e^{-(k_2+k_3)t} - e^{-(k_2+k_3+k_6)t}.$$

$$s_{2,3} = e^{-k_6 t} - Me^{-(k_a+k_6)t} - Ne^{-(k_b+k_6)t} + (M+N-1)e^{-(k_2+k_3+k_6)t},$$

$$s_{2,6} = Me^{-k_a t} - Me^{-(k_a+k_6)t} + Me^{-(k_2+k_3+k_6)t},$$

$$s_{3,6} = Me^{-k_b t} - Ne^{-(k_b+k_6)t} - Ne^{-(k_2+k_3)t} + Ne^{-(k_2+k_3+k_6)t},$$

$$s_{3,6} = Ne^{-k_b t} - Ne^{-(k_b+k_6)t} - Ne^{-(k_2+k_3)t} + Ne^{-(k_2+k_3+k_6)t},$$

$$s_{2,3,6} = 1 - e^{-k_6 t}(1 - Me^{-k_a t} - Ne^{-k_b t}) + (M+N-1)\,e^{-(k_2+k_3)t},$$

$$S = 3 - Me^{-k_a t} - Ne^{-k_b t} - e^{-k_6 t} + (M+N-2)\,e^{-(k_2+k_3)t},$$

în care

$M = \dfrac{k_2}{k_2+k_3-k_a}$; $N = \dfrac{k_3}{k_2+k_3-k_b}$; $s_0$ reprezintă numărul de unități anhidroglucozice nesubstituite; $s_2$, $s_3$, $s_6$ — unități anhidroglucozice monosubstituite în pozițiile 2, 3 și, respectiv, 6; $s_{2,3}$, $s_{2,6}$, $s_{3,6}$ — reprezintă unități anhidroglucozice disubstituite în pozițiile 2,3; 2,6 și, respectiv, 3,6. $s_{2,3,6}$ — unități anhidroglucozice trisubstituite; $S$ — substi-

tuția totală exprimată în număr de substituenți per unitate anhidroglucozică; $t$ — parametru care include factorul timp.

Raționamentul matematic de mai sus are valabilitate limitată de faptul că interferența dintre pozițiile 2 și 3 este un factor important în reacțiile controlate de constantele de viteză. La aceasta se adaugă și schimbarea raportului reactivităților în cursul desfășurării procesului de substituție.

Rebenfeld și Pacsu [16] interpretează procesul de substituție din punct de vedere probabilistic, pornind de la ipoteze mai apropiate de realitate decît acelea folosite de Spurlin.

Considerînd celuloza ca un lanț format din $n$ unități anhidroglucozice, procesul de metilare va consta din substituirea celor $3n$ poziții posibile. În sensul calculului care urmează se definește gradul de substituție GS ca probabilitatea de a găsi o grupare de trei OH substituită o singură dată într-o singură poziție ($P = GS/3$). Urmează că $P^3$ reprezintă fracțiunea de glucoză trisubstituită, iar $(1 - P)^3$ numărul de unități anhidroglucozice nesubstituite. Deoarece mărimile $P^3$ și $(1-P)^3$ reprezintă primul și ultimul termen din dezvoltarea în serie a expresiei $[(P) + (1 - P)]^3$, urmează că termenii 2 și 3 ai acestei dezvoltări vor reprezenta cantitățile de di- și monometilglucoză

$$[(P) + (1 - P)]^3 = P^3 + 3P^2(1 - P) + 3P(1 - P)^2 + (1 - P)^3.$$

Introducînd valorile lui P de la 0 la 1 în acestă expresie, se pot obține ușor curbele de distribuție a substituenților.

Neomogenitatea chimică a derivaților celulozici nu se deosebește în complexitate de aceea a copolimerilor. Cu toate că structura de bază a unității anhidroglucozice se păstrează constantă, existența mai multor posibilități de substituție determină apariția speciilor moleculare deosebite prin lungimea lanțului, numărul și poziția substituenților.

Prima încercare de studiu sistematic al polidispersiei derivaților celulozici aparține lui Rosenthal și White [18], care fracționează „încrucișat" acetatul de celuloză.

Reprezentată schematic, neomogenitatea acetatului de celuloză (sau a oricărui alt derivat), manifestată prin variația simultană a greutății moleculare și a conținutului în grupe acetil, este redată în figura 6.2 *a*, unde frecvența punctelor reprezintă variația celor doi parametri. Pentru claritate, în figura 6.2*b* — *g*, punctele nu mai sînt reprezentate. Dacă solubilitatea fracțiunilor obținute prin precipitare succesivă depinde numai de greutatea moleculară (exprimată prin viscozitatea intrinsecă), atunci ordinea lor de separare este reprezentată fidel de diagrama din figura 6.2*b*. Drept urmare, compoziția acestor fracțiuni va fi constantă. Diametral opus este cazul (fig. 6.2*c*) în care, considerînd un anumit sistem S—NS, separarea fracțiunilor are loc exclusiv după conținutul în grupe acetil, păstrîndu-se constantă viscozitatea intrinsecă. Realizarea condițiilor experimentale astfel ca să ne situăm în una din cele două situații-limită este

Scanned with OKEN Scanner

anevoioasă, dacă nu practic imposibilă. De cele mai multe ori, aceste două variabile se suprapun, separarea avînd loc conform diagramelor din figura 6.2*d*,*e*. Pentru a obține fracțiuni omogene atît în privința conținutului în grupări acetil cît și a viscozității intrinsece, este necesară o separare inițială într-un sistem S—NS sensibil față de compoziția chimică a probei

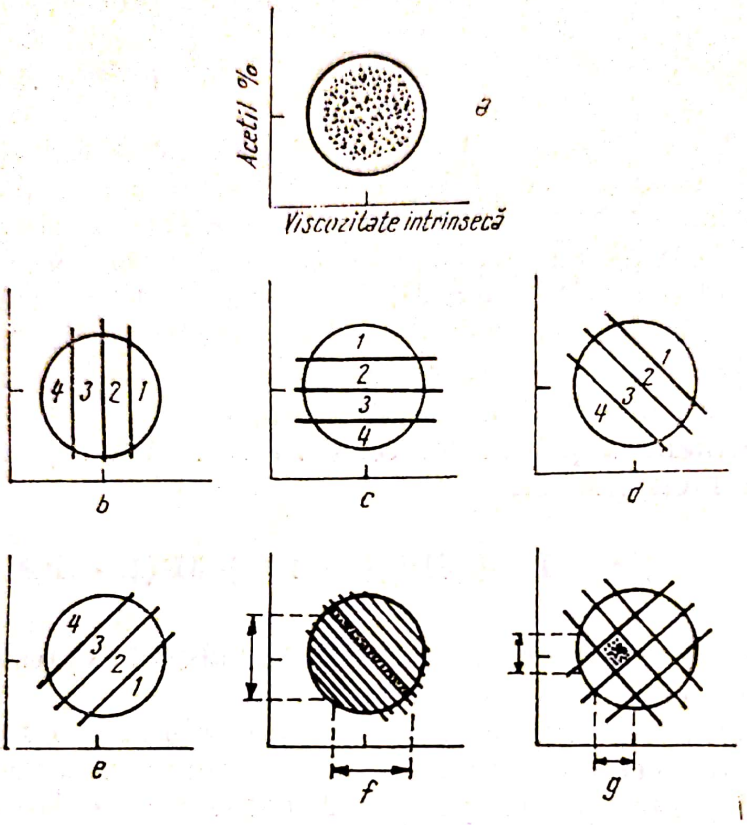



Fig. 6.2. — Dependența dublă a solubilității acetatului de celuloză de conținutul în grupări acetil și de viscozitatea intrinsecă [18].

și apoi refracționarea porțiunilor astfel obținute într-un alt sistem sensibil față de greutatea moleculară a speciilor.

Procedeul propus de Rosenthal și White prezintă următoarele neajunsuri :

— sînt foarte greu de găsit sistemele S—NS în care fracționarea să aibă loc exclusiv după compoziție sau greutatea moleculară,

— fracționarea și refracționarea necesită timp îndelungat.

Teoretic, studiul polidispersiei derivaților celulozei este mai puțin dezvoltat decît acela al copolimerilor. În general, produsele obținute prin modificarea celulozei sînt considerate ca atare și pînă în prezent nu s-a pus încă problema modului în care influența neomogenității chimice se reflectă asupra curbelor de distribuție determinate experimental. Ca dovadă, în lucrarea lor, Rosenthal și White evită să-și reprezinte datele după metodele convenționale de reprezentare folosite la omopolimeri.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o lucrare mai recentă, N. Simionescu și colab. [19] constată aspectul bimodal al curbelor de distribuție diferențiale determinate pentru metilceluloză. Comparînd conținutul procentual de grupări metoxil al fracțiunilor separate în diferite sisteme S—NS, se constată că, dacă fracționarea s-a efectuat prin precipitarea cu etanol a metilcelulozei dizolvată în apă, caracterul bimodal al curbei este mai puțin accentuat. Această comportare poate fi justificată de faptul că în sistemul S—NS apă—etanol fracțiunile sînt caracterizate de un conținut aproximativ constant de grupări $-OCH_3$.

Este posibil ca interpretarea comportării derivaților celulozici în soluție să se facă pe aceleași criterii ca și în cazul copolimerilor. Considerînd relația

$$\frac{V'_x}{V_x} = e^{\sigma x}$$

pentru un derivat celulozic neuniform substituit, exponentul $\sigma x$ devine mai complex. Referindu-ne la o specie moleculară cu grad de polimerizare $x$, exponentul relației de mai sus devine

$$\sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 + \sigma_3 x_3,$$

unde $\sigma_1$, $\sigma_2$ și $\sigma_3$ sînt funcții complexe ce caracterizează interacțiunea între unitățile anhidroglucozice mono-, bi- și, respectiv, trisubstituite cu solventul.

$x_1$, $x_2$ și $x_3$ reprezintă numărul de unități anhidroglucozice mono-, bi- și, respectiv, trisubstituite conținute în specia moleculară considerată ($x = x_1 + x_2 + x_3$).

Valorile relative ale parametrilor $\sigma_1$, $\sigma_2$ și $\sigma_3$ determină ponderea influenței compoziției chimice asupra rezultatelor fracționării.

Problema este, ca și în cazul copolimerilor, de a stabili pe baze științifice condițiile experimentale în care se elimină, pe cît posibil, influența uneia dintre cele două neomogenități prezente în derivații celulozici. Din păcate, spre deosebire de copolimeri, derivații celulozici manifestă proprietăți de solubilitate specifice, care fac imposibilă aplicarea punctului de precipitare. La aceasta se adaugă și faptul că, în funcție de gradul de substituție, derivații celulozici își schimbă solventul, excluzînd posibilitatea de a-i fracționa în același sistem S—NS pe întreg domeniul de substituție. Drept urmare, în acest caz nu vom putea stabili influența modificării chimice a celulozei asupra rezultatelor fracționării. Complexitatea problemei se majorează, pentru că niciodată nu vom putea compara rezultatele fracționării celulozei cu acelea ale unui derivat, deoarece nu vom putea deosebi dacă modificările produse în curbele de distribuție sînt cauzate de transformările chimice, de degra-

Scanned with OKEN Scanner

darea sau de schimbarea condițiilor experimentale de fracționare (trecerea de la celuloză la derivați impune în primul rînd schimbarea solventului).

În încheiere putem să considerăm că determinarea polidispersiei derivaților celulozici este departe de a fi rezolvată. Aprecierile și unele interpretări pe care ne-am permis să le expunem în textul acestui capitol reprezintă concluziile materialului experimental consultat și ale experienței noastre.

Stabilirea unor criterii științifice de abordare a problemei necesită în continuare acumularea unui nou și bogat material experimental.

## INDEX EXPERIMENTAL

**Neomogenitatea chimică exprimată ca mărime medie caracteristică polimerilor.** Paralelismul dintre distribuția greutății moleculare și aceea a compoziției chimice obligă o formă comună de exprimare, care să permită aprecierea unitară a amîndurora. Referindu-ne numai la distribuția compoziției chimice, este de dorit să exprimăm variația ei numeric, prin intermediul unei singure mărimi cu caracteristică de medie.

Cantow și Fuchs [20] au propus ca mijloace de apreciere a variației chimice mărimile „neomogenitate chimică medie" și „raportul chimic de partiție".

Referindu-ne la un copolimer, format din doi componenți notați convențional cu 1 și 2, compoziția chimică medie în greutate poate fi exprimată în funcție de fiecare component. Ca urmare vom avea

$$\overline{E}_{1w} = \frac{\sum_i c_i E_{1i}}{\sum_i c_i} \quad \text{și} \quad \overline{E}_{2w} = \frac{\sum_i c_i E_{2i}}{\sum_i c_i},$$

în care $c_i$ reprezintă cantitățile de copolimer separate în fiecare fracțiune $i$, iar $E_{1i}$ și $E_{2i}$ sînt cantități din componentul 1 și respectiv 2 în aceeași fracțiune. Exprimînd mărimea $E$ ca parte dintr-un întreg, vom obține

$$\overline{E}_{1w} + \overline{E}_{2w} = 1.$$

Neuniformitatea chimică $U_1$ față de componentul 1 conține două mărimi care reprezintă abaterile în cele două sensuri ale compoziției fracțiunilor separate

$$U_1 = U_1^+ + U_1^-,$$

în care

$$U_1^+ = \frac{\sum_i c_i^+ \Delta E_{1i}^+}{\sum_i c_i^+} \quad \text{și} \quad U_1^- = \frac{\sum_i c_{1i}^- \Delta E_{1i}^-}{\sum_i c_i^-}.$$

Simbolurile utilizate în aceste relații au următoarele sensuri: $c_{1i}^+$ reprezintă cantitatea de copolimer aflată în fracțiunile ce conțin cu $E_1$ mai mult din componentul 1 față de media $\overline{E}_{1w}$, iar $c_{1i}^-$ cantitatea de copolimer aflată în fracțiunile ce conțin cu $E_1$ mai puțin decît media $\overline{E}_{1w}$. Diferența $E_{1i} - \overline{E}_{1w}$, pozitivă în primul caz, este notată cu $\Delta E_{1i}^+$; analog, această diferență este negativă în al doilea caz și se notează cu $\Delta E_{1i}^-$.

Descrierea neomogenității chimice poate fi completată cu ajutorul „raportului chimic de partiție" care pentru componentul 1 se exprimă prin relația

$$V_1 = \frac{U_1^+}{U_1^-} = \frac{\sum_i c_{1i}^-}{\sum_i c_{1i}} = \frac{1}{V_2}.$$

O relație similară se poate deduce și pentru componentul 2. Ca și în cazul greutății moleculare, pentru neomogenitatea chimică se poate defini media $z$ conform relației (valabilă pentru componentul 1):

$$\overline{E}_{1z} = \frac{\sum_i c_i E_{1i}^2}{\sum_i E_{1i}}.$$

Combinînd această ecuație cu relația pentru media în greutate, vom obține

$$U_{1zw} = \frac{\overline{E}_{1z}}{\overline{E}_{1w}} - 1.$$

Prin același procedeu putem defini și alte medii:

$$\overline{E}_{1n} = \frac{\sum_i c_i}{\sum_i c_i/E_{1i}} \quad \text{și} \quad U_{1wn} = \frac{\overline{E}_{1n}}{\overline{E}} - 1.$$

Recent, Elias [1], bazat pe metoda statistică, propune descrierea neomogenității structurii chimice (care conține variația compoziției chimice, configurației și conformației) cu ajutorul momentelor funcției de distribuție.

Scanned with OKEN Scanner

**Determinarea experimentală a neomogenității structurii chimice în compușii macromoleculari.** Caracterizarea copolimerilor cu ajutorul parametrilor moleculari folosește, de cele mai multe ori, determinarea greutății moleculare, a cristalinității și a concentrației comonomerilor. Fracționarea copolimerilor cu scopul stabilirii neomogenității chimice [21] se realizează prin metode asemănătoare cu cele utilizate pentru stabilirea polidispersiei greutății moleculare în omopolimeri. Modificarea tehnicii experimentale, în urma schimbării scopului fracționării, urmărește eliminarea influențelor celorlalte neomogenități.

Prezența simultană în copolimeri a mai multor neomogenități determină, în ceea ce privește fracționarea, dependența rezultatelor obținute de condițiile de lucru folosite. Ținînd seama de aceasta, este interesant să știm dacă, fracționînd un copolimer prin precipitare succesivă sau dizolvare fracționată, se obțin rezultate deosebite. Stabilind distribuția greutății moleculare pentru un copolimer de clorură de vinil și acetat de vinil [2] sau a polivinil-alcoolului cu un rest de 10% grupări acetilice [22], s-a constatat că rezultatele obținute nu prezintă deosebiri esențiale.

Titrarea turbidimetrică se folosește mai puțin în acest domeniu, servind însă deseori la caracterizarea și analiza fracțiunilor.

O metodă de fracționare aplicată frecvent la copolimeri, și de multe ori cu succes, este extracția succesivă. Deosebită de dizolvarea fracționată prin aspectul probei supuse separării (film în cazul extracției și pulbere sau folii la dizolvarea succesivă), metoda extracției succesive prezintă multe neajunsuri, manifestate în special la cercetarea polidispersiei polimerilor cristalini [23]. Pentru copolimeri [24] — [27], rezultatele par să fie încurajatoare, însă marea majoritate a cercetărilor nu acordă încredere acestei metode.

Metodele cromatografice sînt mai rar utilizate pentru determinarea neomogenității structurii chimice, produsele cercetate fiind de obicei rezultatul transformărilor biologice [28], [29].

Analiza secvențării copolimerilor necesită degradarea chimică sau termică a produselor cercetate și analiza fizico-chimică a compușilor rezultați.

La separarea după gradul de ramificare se utilizează metode de fracționare obișnuite, problema constînd în determinarea distribuției topice și de lungime a ramificațiilor la fracțiunile separate.

Caracterizarea completă a neomogenității structurii chimice necesită folosirea mai multor metode, dintre care se remarcă spectroscopia în IR, rezonanța magnetică nucleară, analiza termodiferențială, difuzia luminii și ultracentrifugarea. Fracționarea propriu-zisă este doar o fază premergătoare, prin care se obțin porțiuni mai omogene în privința parametrului studiat.

Fracționarea prin eluție pe coloană cu gradient succesiv de temperatură [30] constituie în prezent metoda cea mai utilizată pentru deter-

Scanned with OKEN Scanner

minarea neomogenității compoziției chimice a copolimerilor. Treptat, această metodă s-a extins la determinarea tuturor aspectelor neomogenității structurii chimice. Astfel, Smith [31] separă polietilena după lungimea ramificațiilor, Wija [32] cercetează polipropilena din punctul de vedere al cristalinității, iar alți autori [33] — [41], majorînd complexitatea experimentului, analizează același polimer cu scopul determinării stereoregularității.

Aceeași metodă a fost folosită de Slonaker și colab. [21] ca punct de plecare în cercetarea neomogenității structurii chimice a olefinelor omo- și copolimerizate.

Polimerul solid a fost extras sub punctul de topire la temperaturi treptat crescătoare în prezența unui solvent cu compoziție constantă. În acest mod s-au obținut 15 fracțiuni, care, pe baza rezultatelor analizelor, au constituit punctul de plecare pentru caracterizarea neomogenității structurii chimice. În acest sens s-a constatat că porțiunile separate diferă prin temperatura de topire, conținutul și secvențarea comonomerilor.

Soluția polimerului, obținută prin dizolvarea a 2 g în 160 ml tetralină saturată cu azot și stabilizată cu un antioxidant s-a încălzit la $170 \pm 10°C$. Dacă viscozitatea intrinsecă a soluției obținute este mai mare sau egală cu 3, concentrația polimerului se reduce la 0,5 g/160 ml solvent. În cazul fracționării poliolefinelor cu viscozitate intrinsecă foarte mare ($[\eta] \geqslant 6$), ca solvent s-a folosit Bayol 35 (fracțiune de petrol cu temperatura de fierbere înaltă).

Coloana umplută cu solvent (tetralină) și apoi cu suport (bile de sticlă) pînă la 15 cm de la vîrf (lungimea coloanei este de 1 m) s-a încălzit la 150°C. Soluția polimerului s-a introdus în spațiul rămas gol de la partea superioară a coloanei și apoi, cu ajutorul presiunii obținute printr-un curent de azot, se determină pătrunderea ei în zona coloanei umplută cu suport.

Instalația este prevăzută cu sistem electronic de încălzire și reglare a debitului, iar în exterior este înconjurată cu o manta de răcire.

După umplerea coloanei, încălzirea se întrerupe și întreaga instalație este răcită pînă la 10°C.

Eluția polimerului s-a realizat cu tetralină prin creșterea treptată a temperaturii (v. tabela 2). Programul 1 a fost utilizat la poliolefine înalt cristaline (polipropilenă și copolimeri cu un conținut de polipropilenă mai mare de 95 %), iar programul 2 pentru poliolefine cu cristalinitate moderată (copolimeri de polipropilenă cu conținut de propilenă mai mic de 95 %).

Procedeul permite reutilizarea coloanei fără ca să fie nevoie de schimbarea suportului. Pentru o fracționare completă sînt necesare 20—25 de ore. Sfîrșitul eluției se stabilește prin rezultatul încercărilor de precipitare a ultimelor porțiuni separate la 150°C. În cazul apariției unei tulbureli se continuă spălarea coloanei cu tetralină la aceeași temperatură pînă cînd, la adăugarea precipitantului, eluantul rămîne limpede.

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 2 [21]*

| I (poliolefine înalt cristaline) | | | II (poliolefine moderat cristaline) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. fracțiunii | Temperatura de extracție °C | Timp de extracție min | Nr. fracțiunii | Temperatura de extracție °C | Timp de extracție min |
| 1 | 40 | 138 | 1 | 25 | 145 |
| 2 | 65 | 121 | 2 | 44 | 132 |
| 3 | 85 | 104 | 3 | 64 | 119 |
| 4 | 95 | 99 | 4 | 77 | 112 |
| 5 | 102 | 99 | 5 | 87 | 106 |
| 6 | 105 | 94 | 6 | 94 | 99 |
| 7 | 108 | 94 | 7 | 100 | 99 |
| 8 | 111 | 88 | 8 | 104 | 99 |
| 9 | 114 | 88 | 9 | 107 | 92 |
| 10 | 116 | 88 | 10 | 109 | 92 |
| 11 | 117 | 88 | 11 | 111 | 92 |
| 12 | 118 | 88 | 12 | 113 | 92 |
| 13 | 119 | 88 | 13 | 116 | 86 |
| 14 | 122 | 82 | 14 | 120 | 86 |
| 15 | 150 | 66 | 15 | 150 | 66 |

Fracțiunile obținute, precipitate cantitativ cu acetonă (este necesar un volum dublu de acetonă), se lasă în repaus 8 — 20 de ore și apoi se filtrează. În funcție de cantitatea de polimer separată, la nevoie, se reunesc două sau mai multe fracțiuni vecine pentru a putea efectua analizele necesare.

**Analiza fracțiunilor.** Temperatura de topire și conținutul procentual de etilenă și 1-butenă al fracțiunilor s-a determinat cu ajutorul luminii polarizate și al spectroscopiei în IR. Gradul de cristalinitate s-a apreciat prin calorimetria diferențială automată.

Fracțiunile separate sînt caracterizate de temperaturi de topire care, reprezentate cumulativ, formează diagrama din figura 6.3. Variația concomitentă a viscozităților intrinsece ale fracțiunilor sugerează existența unei modificări paralele a temperaturilor de topire și a greutăților moleculare ale porțiunilor separate. Reprezentarea simultană a acestor doi parametri conduce la diagrama din figura 6.4.

Copolimerul cu un conținut de 40% 1-butenă s-a fracționat prin aceeași metodă, rezultatele obținute fiind grupate în tabela 3. Fracțiunile separate au fost caracterizate prin temperatura de topire, spectroscopie în IR și analiza calorimetrică diferențială automată. Ultima metodă s-a utilizat cu scopul de a determina speciile multicristaline și procentul de specii cristaline în fiecare fracțiune.

Scanned with OKEN Scanner

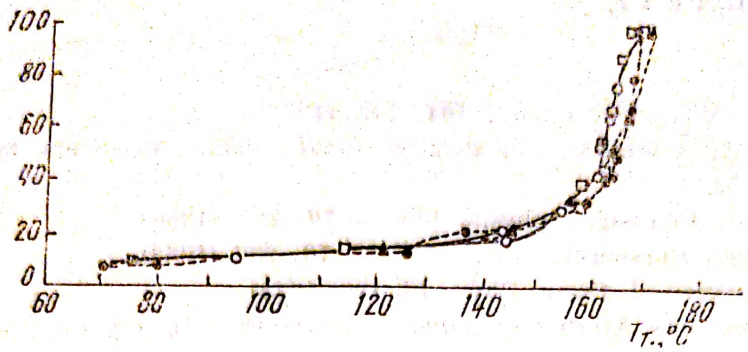



Fig. 6.3. — Reproductibilitatea fracționării după temperatura de topire a polipropilenei *A*(○, □, ● ▲ — rezultatele obținute în patru încercări diferite) [21].

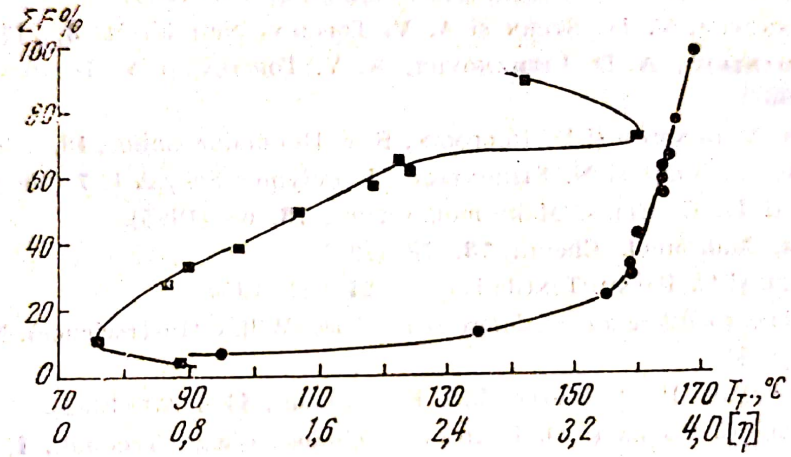



Fig. 6.4.—Fracționarea simultană după greutatea moleculară (▦) și temperatura de topire (●) [21].

*Tabela 3 [21]*

**Datele fracționării copolimerului cristalin 60/40 propilenă/1-butenă**

| Fracțiune nr. | Temperatura de topire °C | [η] | 1-Butenă % | Difracția în raze X | Temperatura de extracție °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 87 | 0,92 | 68 | polipropilenă + poli-1-butenă (cantitate mare) | 18 |
| 2 | 93 | 0,49 | 53 | polipropilenă + poli-1-butenă | 33 |
| 3 | 108 | 0,64 | 48 | polipropilenă + poli-1-butenă | 47 |
| 4 | 113 | 0,80 | 33 | polipropilenă | 53 |
| 5 | 122 | 0,81 | 26 | polipropilenă | 64 |
| 6 | 130 | 1,07 | 21 | polipropilenă | 72 |
| 7 | 143 | 0,96 | 15 | polipropilenă | 98 |
| 8 | 155 | 1,48 | 12 | polipropilenă | 130 |



Scanned with OKEN Scanner

## BIBLIOGRAFIE


1. H. G. Elias, Makromol. Chem., **104**, 142 (1967).
2. O. Fuchs și W. Schneiser, *The Polymer fractionation*, Academic Press, New York, 1967, cap. D.
3. O. Fuchs, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **70**, 267 (1966).
4. H. Benoit, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **70**, 286 (1969).
5. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **13**, 199 (1944).
6. C. H. Bamford, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworts, Londra, 1958, cap. 7.
7. R. W. Kilb și A. M. Bueche, J. Polymer Sci., **28**, 285 (1958).
8. A. V. Topciev, A. D. Litmanovici și V. Ia. Stern, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **147**, 1389 (1962).
9. A. D. Litmanovici și A. V. Topciev, Neftehimia, **3**, 336 (1963).
10. A. D. Litmanovici, V. Ia. Stern și A. V. Topciev, Neftehimia, **3**, 217 (1963).
11. L. G. Kudrianțeva, A. D. Litmanovici, A. V. Topciev și V. Ia. Stern, Neftehimia, **3**, 343 (1963).
12. C. Uglea, N. Simionescu și D. Feldman, Rev. Roumaine Chim., **13**, 949 (1968).
13. D. Feldman, C. Uglea și N. Simionescu, J. Polymer Sci., A-1, **7** (1969).
14. U. Gruber și H. G. Elias, Makromol. Chem., **78**, 66 (1965).
15. H. G. Elias, Makromol. Chem., **78**, 78 (1965).
16. L. Rebenfeld și E. Pacsu, Textile Res. J., **24**, 941 (1954).
17. H. U. Spurlin, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Willey (Interscience), New York, 1954, vol. 5, cap. IX.
18. A. J. Rosenthal și B. B. White, Ind. Eng. Chem., **44**, 2693 (1952).
19. N. Simionescu, C. Uglea și D. Feldman, Cellulose Chem. Technol., **1**, 199 (1967).
20. M. J. R. Cantow și O. Fuchs, Makromol. Chem., **83**, 244 (1965).
21. D. F. Slonaker, R. L. Combs și H. W. Coover Jr., J. Macromol. Sci., (Chem.,), **A-1**, 539 (1967).
22. M. Matsumoto și G. Takayama, Chem. High Polymers (Tokyo) **18**, 169 (1961).
23. O. Fuchs, Makromol. Chem., **58**, 247 (1962).
24. T. Saegura, T. Ueshina, H. Imai și J. Furukawa, Makromol. Chem., **79**, 221 (1964).
25. M. Fujii, T. Fujii, T. Saegura și J. Furukawa, Makromol. Chem., **63**, 147 (1963).
26. R. J. Orr și H. L. Williams, J. Amer. Chem .Soc., **79**, 3137 (1957).
27. H. Nakayakawa, K. K. Lin, K. Kawase și T. Matsuda, Chem. High Polymers (Tokyo), **20**, 540 (1963).
28. J. S. Finlayson și M. W. Wosesson, Biochemistry, **2**, 42 (1963).
29. N. Timasheff și R. Townend, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3157 (1960).
30. V. Desreux și M. C. Spiegels, Bull. Soc. chim. belges, **59**, 476 (1950).
31. S. W. Hawkins și H. Smith, J. Polymer Sci., **28**, 341 (1958).
32. P. W. O. Wija, J. van Schoten și J. Boerma, Makromol. Chem., **36**, 115 (1960).
33. G. Natta, M. Pecorraro și M. Peraldo, Ric. Sci., Suppl., **28**, 1473 (1958).
34. M. Pecorraro, Rend. Inst. Lombardo Sci. Lettere, **93**, 624 (1959).
35. K. Shirayama, I. Okada și S. Kita, J. Polymer Sci., A–1, **3**, 907 (1965).


Scanned with OKEN Scanner

# FRACTIONATION OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

## Synopsis

The book "Fractionation of Macromolecular Compounds" is part of the present-day tendency of separate and detailed approach of the domains of the greatest importance for the macromolecular chemistry. By examining the experimental aspects and the theoretical problems of the polymer polydispersity studies, this work gives the numerous practical examples accompanied by the theoretical interpretation of the phenomena which take place during the fractionation time.

Chapter 1 deals briefly on the one hand with the main theoretical aspects of the fractionation of the macromolecular compounds and on the other examines in detail the fractionation methods by means of solubility. The thermodynamic study of phase separation and the theoretical interpretation of the distribution process of molecular species among phases represent the main problems dealt with in the first paragraph of this chapter.

The second paragraph describes the fractional precipitation method.

The dependence of the solubility of the macromolecular compounds on their molecular weight has constituted the first way of investigating the polymer polydispersity. The manner of obtaining the phase separation defines three ways of carrying out the experiment by successive precipitation i.e., the fractionation by adding a non-solvent (NS), by lowering the temperature (T) and by evaporation of the solvent (S).

In addition to the manner in which the appearance of the two phases is determined, particular stress is laid on the following problems : the determination of polydispersity of the polymer in the two phases, the determination of the gel and solution composition and the theoretical bases for choosing the optimum working conditions.

In view of the importance of this problem, the composition of the two phases has been examined in detail. On the basis of representative works published in the speciality literature, the following conclusions can be drawn :

— the gel phase (the precipitate) is a complex system consisting of the polymer P, S and NS;

— the ratio S/NS in the gel phase is constant for every system P — S — NS — T, and is independent of the initial solution concentration. Further-

Scanned with OKEN Scanner

more, the value of this ratio does not depend on the polymer concentration at the instant of the first appearance of the precipitate when NS is added, or on the molecular weight of the macromolecular compound under study;

— the appearance of the two phases can be determined only when in the system a certain value of the ratio S/NS is reached; the increasing of this ratio tends to a limit which is achieved when the molecular weight of the macromolecular compound is infinitely large;

— the polymer amount in the gel phase is a function of the initial solution concentration and of the molecular weight of the studied compound; the volume fraction of the polymer in the gel phase depends linearly on the volume fraction of the NS and is independent of the initial solution concentration and of the mean molecular weight of the solute in the two phases;

— the gel phase is made of two or more layers each being characterized by different content in polymer; in the whole gel phase the ratio S/NS is a constant.

These conclusions made possible the interpretation of the macromolecular precipitation by means of the solvency equilibrium.

The theoretical justification and the avoiding of the empirical character in choosing the working conditions has allowed the elimination of a laborious and lengthy stage in the fractionation process. From the relation 1.50, which defines the fractionation efficiency, we conclude that the fractions which separate by successive precipitation will be homogeneous and well defined if:

— the initial solution concentration is low;
— the mean molecular weight of nonfractionated sample is great;
— the solvent is poor and the precipitant is weak;
— the molecular weight distribution of nonfractionated sample is narrow.

The above conditions were verified in detail by Koningsveld and Staverman [39] who, surprisingly, found that *the high dilution of the initial solution does not favour the fractionation efficiency.*

The exactness and the reproducible character of the results obtained by fractionate precipitation make this method to be frequently used at the present to constitute the test for new separation methods.

Turbidimetric titration is the subject matter of the 3-rd paragraph. As it may be considered as an analytical fractionation method in the general tendency of obtaining some rapid separation methods, the turbidimetric titration satisfies within certain limits the requirement of obtaining information related to the polydispersity of the macromolecular compounds. Experimentally the method can be carried out by two procedures i.e., turbidimetric titration by means of precipitation and turbidimetric titration by means of dissolving. Recently Elias *et al.*, [58—61] have imagined the method of titration of the first titration point. The authors

Scanned with OKEN Scanner

of this work have used the results gathered for the interpretation of the distribution curves through fractionation when the sample examined also presents the distribution of chemical composition.

The summative method is treated in the 4-th paragraph of this chapter.

The 5-th paragraph describes the fractionation methods by fractional solution. As a means for characterizing the macromolecular compounds, the fractional (successive) dissolving has been used both for the determination of the chemical inhomogeneity and for the molecular weight distribution.

Experimentally, for the determination of the molecular weight distribution, the method is accomplished by four extraction procedures i.e., directly, by film, by coacervate and on the column.

The description of each procedure is accompanied by a comparison of the obtained results with those furnished by the successive precipitation method.

The possibility of achieving the extraction on the column is analysed in detail. Taking into account the separation process mechanism, one can distinguish three principal procedures of fractionation the macromolecular compounds by extraction on the column: elution with mixtures of S/NS the composition of which is changing step by step or continuously (elution with solvent gradient), elution in which the composition of the eluant remains constant but the temperature of the column changes (elution with temperature gradient) and chromatographic precipitation (Baker-Williams method) in which the separation indicates more complex phenomena, of chromatographic nature, and which, due to its different principle is treated in another chapter.

The brief presentation of the separation mechanism in the elution method with solvent gradient is followed by the analysis of factors which determine the quality of the results of separation, namely :

— the content of the column and preparation of the sample;
— the solvent gradient;
— the structural characteristics of the sample (crystallinity and distribution of molecular weight).

After the analysis of the role played by the support in the separation process, a special attention is paid to the "selective deposition" and to the contribution of this procedure to the improving of the fractionation results.

The solvent gradient determines the successive elution of the fractions in the decreasing order of their molecular weight. The step by step or continuous modification of the eluant composition defines the discontinuous (step by step) feature or continuous feature of the elution. This work studies in detail the experimental factors and the mechanism which determines the optimum separation of molecular species.

The analysis of the 3-rd factor, the structural characteristics of the sample, refers mainly to the study of polydispersity of the polyethylene

Scanned with OKEN Scanner

and polypropylene. Because of the large use of these polymers in different domains of technique, the working conditions are described thoroughly and selected from the most representative works in the field.

The influence of the degree of crystallinity on the principal physical properties of the macromolecular compounds determines the modification of the experimental technique of fractionation. In this case a special attention must be given to the way in which the selective deposition of the polymer on the support is made. The correct selection of the S/NS system and temperature domain provides an adequate quality of the fractionation results.

After the description of large scale fractionation (macrofractionation) and analytical fractionation, the 1-st chapter closes with an experimental index which gives in detail the working techniques specific for each method.

Chapter 2 deals with the fractionation of macromolecular compounds by means of selective adsorption.

After taking into account the theoretical aspects of the method and the factors determining the separation by this method, the authors analyse the influence of adsorption phenomena on the results furnished by other techniques for the characterization of polymers (viscosity, osmometry) subjected to the influence of adsorption. Although the method is less used for fractionation according to the molecular weight, the authors consider necessary to describe the adsorption in order to familiarize the readers with the main aspects of this phenomenon which influences and participates in the behaviour of the macromolecular chain in the solution when this one comes into contact with a solid surface.

The chapter closes with an experimental index.

Chapter 3 deals with the fractionation of macromolecular compounds by means of chromatography methods. The method suggested by Baker and Williams (BW method) has constituted, at the time of its appearance a satisfactory solution for the problem of the experimental determination of macromolecular compounds polydispersity. Where lies the novelty of the method and why does it represent a progress ? Baker and Williams have used in an original manner all the experimental parameters in view of obtaining an increased efficiency of the separation. The main modification, which in fact characterizes the method, is the simultaneous use of the temperature and solvent gradient. The temperature dependence of polymer solubility has constituted the separation criterion in the successive precipitation by cooling, turbidimetric titration by lowering the temperature and the elution on the column at gradually increasing temperatures.

In the given examples, the variation of the heat regime takes place successively or in steps, while Baker and Williams submit the fractionation column, over its entire length, to a simultaneous and continuous

Scanned with OKEN Scanner

temperature gradient. In these conditions, the separation of the molecular species becomes a multistage process of chromatographic character.

Paragraph 1 of Chapter 3 describes the separation mechanism. Because of the distribution of molecular weight, any macromolecular compound, being a mixture of polymerhomologous, contains $10^2 - 10^4$ molecular species. Each of these molecular species represents a component whose length represents the main physical property according to which the fractionation process takes place. Owing to the large number of components it is senseless to examine the individual isolation of the components. The experimental practice allows only the separation of some approximately homogeneous fractions in which the deviation from average of the length of each chain is smaller as compared with that existing in the non-fractionated sample.

The mechanism given by Schultz explains the separation of species by mean of the "compression effect" which manifests with the polymer displacement towards the lower part of the column. Under the influence of the temperature gradient, the displacement due to flow of each molecular species consists of a series of precipitations and successive dissolvings; in other words, after travelling over the entire height of the column, each molecular species passes several times from the gel phase into solution and conversely.

The compression effect completed with the solvent gradient determines in some cases the increase of the efficiency of the separation process.

Based on this mechanism, Schultz establishes the following two conclusions, which define the polymer behaviour during fractionation:

— a molecular species with a very high degree of polymerization P should leave the column after a finite time and after the flow of a definite liquid volume;

— the instant of the passing from the gel phase (precipitate) in the sol phase is characteristic of each species.

According to the distribution equation generally valid in fractionation, the shortest polymer chain concentrates in the sol phase and accordingly displaces more quickly towards the bottom of the column.

The real fractionation process also depends on the stabilization of the thermodynamic equilibrium between the gel and the sol phases, which is conditioned by the diffusion of macromolecules between the two phases.

The preventing of the migration of species from one phase to another by the adsorption processes which take place at the polymer-support interface or by hydrodynamic forces determines the perturbation of the fractionation process.

These phenomena result in the continuous retention on the support of some species or their liberation after the specific front of this fraction has exceeded the respective level of the column. These phenomena lead to the limitation of the compression effect and consequently to the Gaussian aspect of the elution diagram of a single molecular species.

Scanned with OKEN Scanner

As distinguished from the mechanism proposed by Schultz, who interpreted the separation in purely chromatographic terms, Caplan explains the fractionation by the BW method with the help of some reasonings of thermodynamics. The interpretation of the BW method in chromatographic terms is complicated by the lack of a relation equivalent with an isotherm, imposed by the fact that the concentrated phase is considered in equilibrium with the moving phase at a given temperature. The solving of this problem is possible only in the case of amorphous polymer with the help of some approximate reasonings. For the P — S systems the phase diagram is an asymmetrical binodial curve whose critical points are very close to the solvent ordinate. If two solvents are used the critical point lies at a polymer concentration much smaller than those corresponding to the maximum point of the binodial curve. As a consequence by cooling a polymer solution, according to the phase diagram, it will precipitate a small quantity of gel in equilibrium with a large volume of pure solvent. Assuming that in the BW column there exists at any level a dilute solution whose composition does not differ much from the critical one, at the same time with the penetration in the lower zones of the column, the precipitation will take place at a temperature close to the critical one. Considering a molecular species with an infinite chain length, this precipitation temperature is identical with Flory's theta temperature. Through the flow of the moving phase, the eluant dissolving strength increases and produces the passing in solution of a quantity of gel; simultaneously, at the same level of the column the precipitation of other concentrated phase takes place. Accordingly each molecular species passes through the column at the critical temperature corresponding to the moving phase. This fact may result in an easy precipitation of the fractions at the column exit.

Paragraph 2 of this chapter deals with the characteristic factors of the BW method and particularly with the maximum concentration $C_{max}$ of the fraction with the largest weight and of the temperature gradient.

The maximum concentration of the fraction with the greatest weight determines the fractionation efficiency.

In the case of polymers with large molecular weight, if $C_{max}$ exceeds a certain value, the quality of the results of fractionation decreases suddenly after the separation of the fraction with maximum weight. Also the eluant volume necessary for a good fractionation depends to a great extent on the polymer polydispersity. A more homogeneous sample will require a larger eluant volume to maintain $C_{max}$ below the critical value.

The temperature gradient and its influence on the efficiency of fractionation constitute the object of many theoretical and experimental studies. The data obtained and the theoretical conclusions do not lead to a unified standpoint in this problem. According to the findings of Schneider [13, 14, 17] the temperature gradient improves the fractionation results particularly when one is interested in the determination of poly-

Scanned with OKEN Scanner

As distinguished from the mechanism proposed by Schultz, who interpreted the separation in purely chromatographic terms, Caplan explains the fractionation by the BW method with the help of some reasonings of thermodynamics. The interpretation of the BW method in chromatographic terms is complicated by the lack of a relation equivalent with an isotherm, imposed by the fact that the concentrated phase is considered in equilibrium with the moving phase at a given temperature. The solving of this problem is possible only in the case of amorphous polymer with the help of some approximate reasonings. For the P — S systems the phase diagram is an asymmetrical binodial curve whose critical points are very close to the solvent ordinate. If two solvents are used the critical point lies at a polymer concentration much smaller than those corresponding to the maximum point of the binodial curve. As a consequence by cooling a polymer solution, according to the phase diagram, it will precipitate a small quantity of gel in equilibrium with a large volume of pure solvent. Assuming that in the BW column there exists at any level a dilute solution whose composition does not differ much from the critical one, at the same time with the penetration in the lower zones of the column, the precipitation will take place at a temperature close to the critical one. Considering a molecular species with an infinite chain length, this precipitation temperature is identical with Flory's theta temperature. Through the flow of the moving phase, the eluant dissolving strength increases and produces the passing in solution of a quantity of gel; simultaneously, at the same level of the column the precipitation of other concentrated phase takes place. Accordingly each molecular species passes through the column at the critical temperature corresponding to the moving phase. This fact may result in an easy precipitation of the fractions at the column exit.

Paragraph 2 of this chapter deals with the characteristic factors of the BW method and particularly with the maximum concentration $C_{max}$ of the fraction with the largest weight and of the temperature gradient.

The maximum concentration of the fraction with the greatest weight determines the fractionation efficiency.

In the case of polymers with large molecular weight, if $C_{max}$ exceeds a certain value, the quality of the results of fractionation decreases suddenly after the separation of the fraction with maximum weight. Also the eluant volume necessary for a good fractionation depends to a great extent on the polymer polydispersity. A more homogeneous sample will require a larger eluant volume to maintain $C_{max}$ below the critical value.

The temperature gradient and its influence on the efficiency of fractionation constitute the object of many theoretical and experimental studies. The data obtained and the theoretical conclusions do not lead to a unified standpoint in this problem. According to the findings of Schneider [13, 14, 17] the temperature gradient improves the fractionation results particularly when one is interested in the determination of poly-

Scanned with OKEN Scanner

mer with large molecular weight distribution. In the same case, the elution on the column with solvent gradient (Desreaux's method) gives similar results if the fixation of the polymer on the support has been made by selective deposition. On the contrary, Flowers *et al.* [21] find that in the case of polyolefine fractionation the absence of the temperature gradient contributes to a substantial improvement of the quality of results. Thus, a better resolution over the entire molecular weight domain and the elimination of inversions particularly for the last fractions, constitute the main characteristics of the fractionation made without temperature gradient. Meanwhile, the same authors consider that the temperature gradient which is inherent in the chromatographic precipitation does not always determine the fractionation efficiency increase.

As distinguished from the above considerations, Guillet *et al.* [23] assert that both the temperature and the solvent gradient are necessary for a better separation of fractions by chromatographic precipitation.

Paragraph 3 of this Chapter deals with the experimental determination of the efficiency of the BW method. The anionic polymers fractionation obtained after Swarc's method [24], the comparison of the experimental distribution curves with those obtained through kinetic calculation and the verification of the fraction polydispersity are the methods used for checking up the efficiency of any fractionation method. In connection with this problem, Baker and Williams found that the fractions separated by chromatographic precipitation are more homogeneous that those obtained by other methods and their polydispersity does not depend on the heterogeneity of the unfractionated sample.

The 4-th paragraph discusses comparatively the conclusions resulting from the experimental and theoretical considerations given in the 3-rd chapter. Worth noting is the diversity of opinions concerning this method. The authors of this book appreciate the importance of this method in the progress of the experimental technique for achieving the polymer fractionation process. As it has been considered initially as a way of solving this problem, we consider that the chromatographic precipitation is only a new technical aspect which preserves in all or partially the common defficiency of other separation methods. Considering in addition the complicated installation for keeping the temperature gradient, this method is not more advantageous than the elution on column, unless in the second case the fixation of the polymer on the support has been made by selective deposition.

In the 5-th, 6-th and 7-th paragraphs, after presenting other chromatographic methods of less importance for the fractionation of macromolecular compounds (chromatographic adsorption, partition chromatography and the chromatography on ion exchangers) the 3-rd chapter also closes by an experimental index.

Chapter 4 introduces the concept of fractionation of macromolecular compounds by gel permeation chromatography.

Scanned with OKEN Scanner

The macromolecular compounds fractionation on the basis of the relation between solubility and the polymerisation degree of the molecular species present the shortcomings shown in the preceding chapter. The efficiency of the fractionation methods described so far expressed by Schultz-Bronsted's law of distribution (Eqs. 1.18), is directly conditioned by the thermodynamic equilibrium between the separated phases. The errors, most of them generated when this equilibrium is not achieved cause the deviation from actuality of the distribution curves determined experimentally and, implicitly, the misleading conclusions which may result from the interpretation of such curves.

The gathering of data together with the development of the macromolecular chemistry have imposed the use of new fractionation methods which should satisfy the requirement of a detailed knowledge of the macromolecular compounds polydispersity. At the same time, the studies in this domain aim at reducing the test time in order that the determination of the fractionation curves should become an actual method of analysis in the laboratories in which the characterization of the macromolecular compounds is discussed. This requirement has been achieved by the application of the gel filtration in the macromolecular chemistry, method which has a very wide use in biochemistry as a way of separation and purification of biological products.

Paragraph 1 of this chapter discusses the separation nature. The mechanism and the nature of phenomena which determine the species separation outside and inside the gel particle are not well defined [87]. The fractionation character and the factors which influence the separation constitute the unknown characteristics of this method. The manner in which the equilibrium between phases is established is also uncertain; the dynamic or reversible character, influenced or not by diffusion,of the species partition between gel and the moving phase is estimated only hypothetically, the experimental data supplying only inconclusive evidence for the theoretical hypothesis. Looking for the gel permeation chromatography in the context of all known fractionation methods, we reach at the conclusion that this method cannot be included in any category presented above. The gel permeation chromatography (GPC) differs from the solubility methods because of the absence of the nonhomogeneous stage of the system and from the chromatographic ones by the separation character and the succession of the molecular weight of fractions. This fact makes ilogical the framing of the GPC in the category of chromatographic methods of separation. The attempts of a theoretical presentation of the gel permeation process are based on several assumptions, each of them being partially confirmed by experimental data. Unfortunately none of the proposed theories contain all the aspects of the process and consequently their conclusions cannot give a complete description of the behaviour of the macromolecular compounds at the contact with

Scanned with OKEN Scanner

the porous support. For the interpretation of the separation process by the GPC method, the following theories have been suggested:

— The exclusion theory [88—90], based on the assumption that the penetration of macromolecules in the structure of the gel is possible only if their size does not exceed the diameter of pores; the species distribution between gel and liquid phase is characterized by a partition factor $K_d$ which can take values between 0 and 1. The theory admits that the liquid in the gel and that outside it represents two distinct phases. As a whole the process taking place during the passing of the sample through the column can be characterized as a multiple dialysis. Initially, from the totality of components of the mixture under study the gel defines two categories of species. The first consists of the very long macromolecular chains which cannot penetrate the gel and which exist continuously in the interstitial volume, being eliminated after draining from the column of a liquid volume equal to $V_0$; in this case $K_d = 0$. The second category includes molecular species which can penetrate the network of the gel, where function of their migration capacity, the molecules spread inside the pores according to their molecular volume. These species will be eluted in the decreasing order of their molecular weight. The elution volume will become a characteristic magnitude. In this case the magnitude of $K_d$ takes values from 0.1 to 1.0.

— The restricted diffusion theory [92—96]. Based on the same experimental findings provided by the application of GPC to biological chemistry, the authors of this theory presume that the modification of the diffusion coefficient of the solute components due to the presence of the gel three-dimensional network is the cause of the separation process. As a result we obtain a fractionation function of the molecular weight as long as to a difference of the species diffusion coefficient there corresponds an equivalent difference of the molecular weight. This interpretation is simple and the proposed theory cannot explain the effects of the variation of the working parameters on the experimental results.

— Laurent and Killander's theory [98]. The non-dependence of the elution volume on the flow speed through the column shows that the determinant factor in the behaviour of macromolecular compounds during the fractionation on permeable gels is the free spacing of the support pores and not the decrease of the diffusion speed. The authors characterize the division of the solute between these two phases (the gel with the pore volume $V_x$ and the liquid phase outside the gel with the volume $V_0$) by the coefficient $K_{av.}$. For $K_{av.}=0$ the polymer elution from the column will take place after the drainage of a liquid volume equal to $V_0$. On comparing $K_d$ with $K_{av.}$, Altgelt [100] finds the relation

$$K_{av.} = K_d \frac{V_i}{V_i + V_{GM}} \qquad 4.21$$

where $V_i$ and $V_{GM}$ represent the liquid volume existing inside the gel and that occupied by the solid framework of the network, respectively. The disadvantages of the theory as concerns the GPC led to further attempts to define the mechanism on which the separation process is based. The standpoints concerning the causes that generate disagreements between experimental and calculated data differ but most times it is unanimously recognized that the very viewpoint from which this problem is considered is inadequate. In this respect, the establishing of an analogy between known phenomena has been tried ; this has been done in view of elucidating the causes that determine the separation of species. The electrical analogy of Laurent and Laurent [101] frames within such attempts. Notwithstanding the novelty of the new idea and the very courageous choosing of the analogy, the calculator used for the interpretation of GPC a too simplified model, owing to the impossibility of reproducing by the electric scheme the effects of longitudinal diffusion and turbulent flow. These shortcomings are not of prime importance because the former effect can be neglected and the latter cannot be practically determined.

In general, we observe that the GPC theoretical interpretations are based on unspecified concepts that are characteristic of all chromatographic methods or of those of analysis and purification on the column. The attempt to adopt the partition coefficient K or the "theoretical plate" concept contributes more to the generalization and the possibility of the data obtained than to the elucidation of the separation mechanism.

The obtaining of a nonhomogeneous system in the fractionation methods by solubility or the existence in chromatography of the moving and stationary phase delimit exactly both the fraction which is to be separated and the existence zone of the solute. The fractionation process by this method presumes the selection in a single phase of the majority of molecules of the same species and as efficient as possible an isolation of this phase.

If we consider the GPC from the standpoint of the fractionation method on the column, we observe that the separation itself contains the same stages, i.e. polymer deposition and elution. The GPC characterized by the fact that both stages take place without the experimenter's intervention, by the nature and properties of each molecular species. In other words, the fractionation in GPC takes place due the macromolecular solution contact with the porous gel without the intervention of any external physical factor (addition of nonsolvent, cooling, temperature or solvent gradient, etc.) which by means of phase separation determines the accumulation of a special molecular species in a single phase. After the introduction of the sample in the column, the spreading of the species in the gel network is controlled by the shape and size of macromolecules in the solution. This process could be characterized as a "selective selfdeposition". On the other hand, the polymer elution does not require extraction from a film, but is a simple washing of macromolecules initially dis-

Scanned with OKEN Scanner

posed in an ordered manner function of their size in the gel pores. This operation represents the principal fractionation stage and is influenced only by experimental factors (speed of flow, column dimensions, etc.). These characteristics participate to the increase of the GPC efficiency because all fractionation process stages take place in liquid phase where the manifestation of macromolecular individual properties is more marked and at the same time influenced by the existence of other species contained by the polymer.

The paragraph ends with the analysis of the partition coefficient $K_d$ and the theoretical plate TP.

The gels, their synthesis, structure and chemical composition form the object of the second paragraph of this chapter. The macromolecular species differentiation contained by polymers through their migration into the gel network constitute a scientific way of fractionation only if the three-dimensional network of the gel forms pores of approximately constant dimensions. The amidon and the whole range of natural products used as support in GPC do not satisfy this requirement and consequently do not represent a scientific way of carrying out experimentally this method. The synthesis in laboratory of adequate products for fulfilling the role of support of GPC created in general two categories of products :

— gels to be used in aqueous medium, among which are remarkable for their quality the Sephadex (product of "Pharmacia" Uppsala, Sweden) and Bio-Gel P (product of Bio-Rad Laboratories, California, U.S.A.). Tables 3 and 4 list the characteristics of these gels

— gels to be used in medium of organic solvents, a class of products from which styrene-divinylbenzene copolymer is to be noticed. The synthesis of these products made important advances when Alfrey *et al.*, [129, 130] noticed the importance of the introduction of diluant in the polymerization environment. At the present time, the laboratory synthesis of gels aims at obtaining some nondeforming products, capable of swelling in a more larger scale of organic solvents.

Paragraph 3 discusses the GPC efficiency and the determination of the limit separation by this method. As the other fractionation methods, the GPC has limited possibility of separation because the isolation of components takes place in quasiequilibrium state and the solute distribution between two phases is directly influenced by diffusion and adsorption phenomena. These causes generate the Gaussian form of the elution diagram of pure chemical compounds. The estimation of the GPC column efficiency implies the determination of the theoretical plate number and the standard deviation.

The GPC column efficiency interpretation proposed by Giddings [142] on the basis of unspecified models has been completed subsequently [150—154], allowing the hypothesis that solute repartition during the transport time through the column can be formally considered as a diffusion process [148], characterized by a diffusion coefficient D. The

Scanned with OKEN Scanner

accessible part of the gel volume represents the probability domain of the solute existence.

The macromolecule size and shape modify the extent of this domain and in this manner the length of the path travelled by each macromolecular species in the column. The travelled path length decreases with the molecular weight increase. The shortening of the chain length brings about the extension of the path already travelled as well as the retention time in the column. "The separation in GPC is linked up to the distribution of the gel pores in such a manner that the time needed for a given molecular species to go through the column could be determined, in the first place, by taking into account the way that molecule followed" [148].

The nature of the gel and the distribution of the pores makes the volume accessible for a given macromolecular species to have an average character. This property reflects both the path travelled and the retention time. The GPC interpretation through the "dispersion coefficient" represents in fact the general theoretization of the separation process. The practical sense and consequently its importance, based on experimental data, is showed in that it can justify by simple mathematical language the Gaussian form of gelchromatograms. The dispersion coefficient reflects all the effects that may take place during the separation and expresses the behaviour of each species both through the path already travelled and the retention time. Together with the dispersion coefficient all the factors can be correlated with the characteristic dimensions of the gelchromatogram, thus establishing an indirect theoretical basis for establishing the column efficiency and the relation between the molecular weight and the elution volume.

Paragraph 4 of this chapter describes the way the gel chromatograms were experimentally produced, emphasizing the main stages of determination : the calibration and the obtaining of weight distribution curves.

Paragraph 5 deals with GPC comparative results against those obtained by other methods ; paragraph 6 deals with the application domains of GPC, and the chapter closes with an experimental index, giving a description of Water's analytical (Model 200) and preparative (Ana-Prep) chromatograph.

Chapter 5 entitled "Other fractionation methods of macromolecular compounds" approaches separation principles that generated less used experimental procedures of fractionation.

The desire for further improvement of the fractionation methods has given rise to the tendency of utilizing some new separation principles. The methods thus obtained are as efficient as the other fractionation methods, but their exclusive analytical character, the expensive and sophisticated apparatusses and their fitness only for a limited domain of molecular weight made them less helpful for other purposes.

Scanned with OKEN Scanner

As concerns the macromolecular compounds fractionation in ultracentrifugal field, Svedberg used for the first time the ultracentrifugal apparatus in chemical research in view of obtaining information on the structure and properties of matter [1]. His talent and his great ability in pioneering work could not however remove the theoretical and experimental difficulties emerging from the current utilisation of this apparatus in chemistry.

The use of the ultracentrifugal field as a means of penetrating into the heart of matter is due to the progress made in the technique of scientific apparatusses. The possibility of building ultracentrifugal apparatusses capable of developing a centrifugal force 100 000 times higher than the gravitational field transformed this instrument into a means for the investigation and characterization of matter.

The ultracentrifugal method provides two important procedures: one is the sedimentation velocity and the other the sedimentation equilibrium. Since the first procedure is particularly employed for molecular weight determination, this chapter is concerned with the principles and the main stages of experimental achievement provided by this method. Under the influence of this field, a sedimentation process occurs in the macromolecular compound solutions, determining a selective transport of macromolecular species that form the dissolved polymer.

The thermodynamics of irreversible processes allowed the devising of a theoretical basis for this method; thanks to it, the results obtained constituted an important source of information with regard to the structure of matter.

As the method was successful in biochemistry and especially in the study of proteins, one may believe that the domain of ultracentrifugal application could be extended to other categories of substances. As a consequence, the utilization of this apparatus under unsuitable experimental conditions led to some erroneous results.

Chemists interested in the characterization of synthetic high polymers were doubtful as concerns the general validity of data obtained by means of ultracentrifugation; in this respect they have noticed the concentration influence upon the coefficient value of sedimentation and justified, on thermodynamic considerations, the favourable results obtained by applying this method in the globular proteins domain. The protein-solvent real system is very close to the ideal state and therefore the influence of experimental factors on the results is much smaller.

Owing to deviations from the ideal state of the polymer solutions the possibility of ultracentrifugal application in this domain has been looked upon with scepticism and considered dependent upon theta conditions.

It is of importance to estimate the sensitivity of the method as concerns the heterogeneity of molecular weight of the investigated sample.



Scanned with OKEN Scanner

For this purpose it is necessary to determine the distribution function of the sedimentation coefficient which should include values corresponding to each molecular species contained in the investigated polymer.

In the case of polydisperse polymers the extending of the solvent-solution separation limit is caused by the superposition of diffusing influences exerted both by the molecular weight nonhomogeneity and by concentration. The distribution of the sedimentation coefficient values and their correlation with the sample characteristics imply a separated analysis of the effect of each factor. The conversion of the sedimentation coefficient distribution into a mass distribution can be accomplished by two methods, that is the measurement of the values of the ratio dB/dr [5] and the analysis of peak sedimentation [6].

The chapter closes with the examination of the macromolecular fractionation obtained by thermodiffusion, osmodialysis, melting zone and by osmotically measured permeation.

This chapter constitutes a useful addition to this work included in order to make possible the choosing of the most suitable method for polymer fractionation.

Chemical structure non-homogeneity and its influence on the fractionation results forms the content of the 6th chapter.

The present requirements of technique require in many cases the obtaining of monodispers polymers as concerns molecular weight and uniform from the viewpoint of chemical structure. Unfortunately, the variation of the chain length is a specific property of polymers and only seldom can macromolecular compounds with no molecular weight polydispersity be obtained in nature (globular proteins) and in laboratory (anionic polymers). The experimental determination of the molecular weight distribution leads to increased complexity if the chain length variation does not represent the only possible variable. The modified natural polymers and copolymers are two examples backing up the simultaneous existence, in a single macromolecular compound of both the molecular weight polydispersity and the chemical structure nonhomogeneity. In these cases the difference in chemical structure of different kinds of molecular species evinces itself by variation in composition, configuration and form of the chain. The simultaneous existence in macromolecular compounds of the two non-homogeneous categories determine the appearance of complex phenomena which influence the property — molecular weight relation. It is obvious that in such a case the fractionation process must be interpreted on a new basis such as to include all the possible aspects of the polymer non-homogeneity. In this connection, special attention must be paid to the modified natural polymers and copolymers.

Scanned with OKEN Scanner

After the theoretical approach the book deals mainly with the coexistence effects of two kinds of non-homogeneities exerted upon the fractionation results and especially on the forms of distribution curve. On the basis of the investigations carried out by Litmanovici *et al.*, as well as on the basis of author's experience [8 — 13] it is shown that the appearance of the second maximum in the fractionation differential curve is mainly due to the existence in the investigated sample of more than one kind of non-homogeneity.

Scanned with OKEN Scanner

# ERATĂ

| Pag. | rîndul sau formula | în loc de: | se va citi: |
|---|---|---|---|
| 115 | tabela 3 | Polimer neadsorbant | Polimer neadsorbit |
| 201 | 2 de jos | dactilbenzen | dietilbenzen |
| 212 | (4.55) | se va citi după rîndul 3 de jos | |
| 216 | 3 de jos | [109] | [190] |



Scanned with OKEN Scanner

*Bun de tipar 15.09. 1969.*
*Hîrtie scris I A de 80 gm²*
*Ft. 16/700 × 1000.*
*Coli de tipar 18.*
*Cz. pentru biblioteci mari : 541.64 : 542.483*
*678 : 66.084*
*Cz. pentru biblioteci mici : 678.7 :66.04*

Întreprinderea Poligrafică „Informația"
Str. Brezoianu nr. 23—25, București,
Republica Socialistă România, comanda nr. 119

Scanned with OKEN Scanner